



TITLE:

アルカリ塩化物溶融塩中でのウランイオンの酸化還元特性とその乾式再処理技術への応用に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

永井, 崇之

CITATION:

永井, 崇之. アルカリ塩化物溶融塩中でのウランイオンの酸化還元特性とその乾式再処理技術への応用に関する研究. 京都大学, 2007, 博士(工学)

ISSUE DATE:

2007-09-25

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k13391>

RIGHT:

許諾条件により本文は2008-03-25に公開

アルカリ塩化物溶融塩中でのウランイオンの酸化還元特性と
その乾式再処理技術への応用に関する研究

永井崇之

目 次

第1章 緒言	1
1.1 原子力利用と核燃料サイクル技術	1
1.2 熔融塩電解法による乾式再処理技術の研究開発	2
1.3 乾式再処理研究に関わる化学的な着眼点	5
1.4 乾式再処理プロセスに関する工学的な着眼点	9
参考文献	11
第2章 塩化物熔融塩系における電気化学的・ 分光学的測定実験手法の開発	15
2.1 測定実験設備の概要	15
2.2 塩素／酸素／アルゴンガス供給系	19
2.3 雰囲気制御型電解分光セル	22
2.4 塩素ガス電極の製作及び銀／塩化銀電極の電位較正	27
2.5 電解による塩化物熔融塩中溶存イオンの原子価調整法	33
2.6 開発した装置及び測定手法のまとめ	35
参考文献	36
第3章 電解分光法による $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 対の 酸化還元特性の研究	37
3.1 0.33NaCl-0.67CsCl 中における ウラニルイオン電解分光測定実験	38
3.1.1 実験方法	38
(1) 測定試料	38
(2) 測定装置	38
(3) 測定手順	39
3.1.2 実験結果及び考察	39
(1) 電解還元による吸収スペクトルの変化	39
(2) 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO_2^{+} による 395nm のモル吸光係数	44
(3) 0.33NaCl-0.67CsCl 中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 標準酸化還元電位	45
3.1.3 まとめ	49

3.2	LiCl, RbCl, CsCl等中における	
	ウラニルイオン電解分光測定実験	50
3.2.1	LiCl中におけるウラニル電解分光測定実験	50
3.2.2	RbCl中におけるウラニル電解分光測定実験	52
3.2.3	CsCl中におけるウラニル電解分光測定実験	54
3.2.4	LiCl-CsCl混合塩中におけるウラニル電解分光測定実験	57
3.2.5	アルカリ塩化物溶融塩中の	
	UO_2^+ 吸収スペクトル及び $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$	60
3.3	ディファレンシャルパルスボルタンメトリー	
	による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定	62
3.3.1	DPVによる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定の可能性	62
3.3.2	アルカリ塩化物溶融塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$	64
3.3.3	DPVによる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定のまとめ	65
3.4	アルカリ塩化物溶融塩中での $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と	
	UO_2^+ スペクトルの相関	66
	参考文献	67
第4章	電解分光法による $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 対の	
	酸化還元特性の研究	69
4.1	0.33NaCl-0.67CsCl中における	
	ウランイオンの電解分光測定実験	70
4.1.1	実験方法	70
	(1) 測定装置	70
	(2) 試料及び測定手順	70
4.1.2	実験結果及び考察	71
	(1) 電解による吸収スペクトルの変化	71
	(2) 0.33NaCl-0.67CsCl中における U^{3+} 及び U^{4+} のモル吸光係数	73
	(3) 0.33NaCl-0.67CsCl中における $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 標準酸化還元電位	76
4.1.3	まとめ	80

4.2	LiCl-CsCl混合塩中の U^{4+} , U^{3+} 吸収スペクトル・ $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ 測定実験	81
4.2.1	LiCl-CsCl 混合塩中における U^{4+} , U^{3+} 吸収スペクトル (1) U^{4+} の吸収スペクトル (2) U^{3+} の吸収スペクトル	81 81 84
4.2.2	LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$	86
4.2.3	LiCl-CsCl 混合塩中での $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ と U^{4+} , U^{3+} 吸収スペクトルの関係	89
4.3	$E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ と U^{4+} , U^{3+} スペクトルの相関 参考文献	90 91
第5章 溶融塩組成によるウランイオンの 熱力学的安定性の変化についての研究 …………… 93		
5.1	LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+}/U 対の析出電位の変化	93
5.1.1	CV による U^{3+}/U 析出特性測定における 電位掃引速度の選定	93
5.1.2	LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+}/U 析出ピーク電位の変化	95
5.1.3	LiCl-CsCl 混合塩の組成による Nd^{3+}/Nd 析出電位の変化	99
5.2	U^{3+} 及び Nd^{3+} の熱力学的な安定性について	101
5.2.1	LiCl-CsCl 混合塩中での U^{3+} 及び Nd^{3+} の 過剰自由エネルギー変化	101
5.2.2	LiCl-CsCl 混合塩中での U^{3+} 及び Nd^{3+} の 過剰エンタルピー変化	103
5.3	LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} および Nd^{3+} の吸光特性の変化	106
5.3.1	LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} 近赤外吸収スペクトル特性の変化	106
5.3.2	LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} , Nd^{3+} 吸収ピークの振動子強度の変化	107

5.4	溶媒塩組成による熱力学的特性の変化の	
	メカニズムについての考察	110
5.4.1	LiCl-CsCl 混合塩中の $E^A*(U^{3+}/U)$ と	
	アルカリイオン半径との関係	110
5.4.2	$(UCl_6)^{3-}$ 錯体の対称性と $E^A*(U^{3+}/U)$ の関係	111
5.4.3	塩化物溶融塩の粘性率と $E^A*(U^{3+}/U)$ の関係	112
	参考文献	117
第 6 章	溶融塩電解法による乾式再処理プロセス	
	の課題と対策	119
6.1	電気化学的手法，分光学的手法による	
	溶存イオン濃度測定の可能性	121
6.1.1	電気化学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性	121
(1)	測定方法	121
(2)	CV による溶存イオン濃度測定の可能性	122
(3)	NPV による溶存イオン濃度測定の可能性	123
(4)	DPV による溶存イオン濃度測定の可能性	124
(5)	まとめ	124
6.1.2	分光学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性	125
6.1.3	有望な測定手法の選定	126
6.2	DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} 濃度その場測定実験	127
6.2.1	DPV 測定条件の検討	127
(1)	実験方法	127
(2)	溶媒塩中 Sm^{3+} 濃度測定の可能性	128
(3)	複数イオン共存下での Sm^{3+} 濃度測定の可能性	129
(4)	まとめ	131
6.2.2	Pd^{2+} 共存下での DPV による Sm^{3+} 濃度測定への影響評価	132
(1)	実験方法	132
(2)	0.33NaCl-0.67CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性	132
(3)	Sm^{3+} ， Pd^{2+} 共存条件での DPV 測定結果	134
(4)	CV による Sm^{3+} ， Pd^{2+} 共存の影響評価	135
(5)	Sm^{3+} 濃度測定が可能な Pd^{2+} 許容濃度の検討	137
(6)	まとめ	138

6.3	DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度その場測定実験	139
6.3.1	DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度測定実験	140
(1)	実験方法	140
(2)	DPV による UO_2^{2+} 濃度測定結果	140
(3)	ピーク値による UO_2^{2+} 高濃度測定の可能性	141
(4)	平均電流値による UO_2^{2+} 高濃度測定の可能性	143
(5)	まとめ	144
6.3.2	酸化物電解法プロセス模擬環境での 溶存イオン濃度測定実験	145
(1)	実験方法	145
(2)	DPV による FP イオン検出の確認	145
(3)	UO_2^{2+} 共存下での DPV による Pd^{2+} 検出の可能性	148
(4)	酸化物電解法プロセス模擬環境での DPV 測定実験	149
(5)	まとめ	151
6.4	乾式再処理プロセスで用いる アルカリ塩化物溶融塩組成の検討	152
6.4.1	乾式再処理プロセス溶媒塩の必要条件	152
6.4.2	適切な溶媒塩組成の選定	154
(1)	溶媒塩の融点等, 物性値	154
(2)	溶媒塩中への UO_2Cl_2 溶解度	155
(3)	0.55LiCl-0.45RbCl 中における U^{3+} , U^{4+} , UO_2^{+} , UO_2^{2+} の化学的性質	157
(4)	まとめ	160
6.5	既存プロセスの問題点及び改善策	161
6.5.1	現状の酸化物電解法プロセスの課題と改善策	161
(1)	白金族イオン除去における課題	161
(2)	MOX 電解における課題	162
(3)	まとめ	163
6.5.2	金属電解法プロセスによる酸化物燃料の処理対応	164
6.6	溶融塩電解法による乾式プロセスの課題と対策のまとめ	166
	参考文献	167

第7章 結言	169
7.1 本研究による成果		169
7.1.1 塩化物熔融塩系における		
電気化学的・分光学的測定実験手法		169
7.1.2 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の酸化還元特性		170
7.1.3 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 対の酸化還元特性		171
7.1.4 熔融塩組成によるウランイオンの		
熱力学的安定性の変化		171
7.1.5 熔融塩電解法による乾式プロセスの		
課題と対策のまとめ		172
7.2 乾式再処理プロセス研究の今後の展開		174
謝 辞		

第1章 緒言

1.1 原子力利用と核燃料サイクル技術

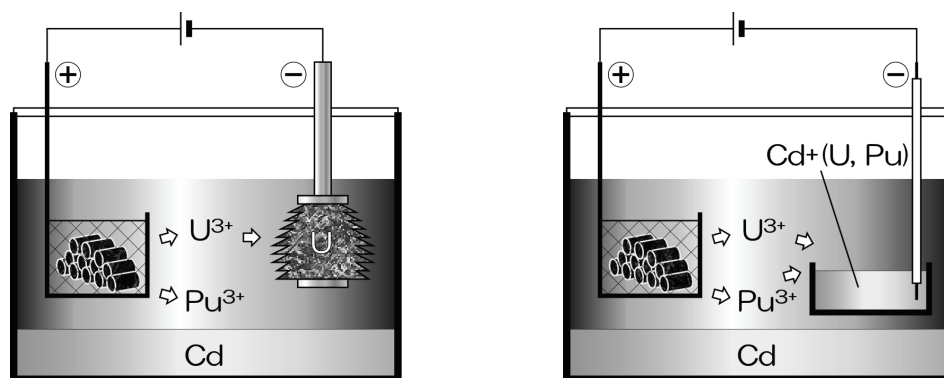
近年の世界のエネルギー情勢は、急速な経済発展を遂げる地域においてエネルギー需要が急増する一方、エネルギー産業への投資が順調に拡大せず、エネルギー関連施設の老朽化によってエネルギー供給力が低下する等、エネルギー需給のバランスが崩れつつある。これらの状況を反映して、2005年頃から原油価格が史上最高値を更新し、天然ガス価格も高騰する等、世界のエネルギー市場は供給面での不安定さを増している。世界各国は、エネルギー安全保障の観点から、エネルギー政策の見直しを進めており、世界的に化石燃料と比較して市場の影響を受けにくい原子力発電への関心が高まっている。我が国においては、「地球温暖化防止条約」京都議定書の発効以来、温室効果ガスの排出量を抑制できるエネルギー源として原子力発電が注目されている。我が国の原子力による発電量は総発電量の約3割を占め、基幹電源としての重要な役割を担っている。

我が国の原子力政策の基本方針を示した「原子力政策大綱」によれば、原子力を長期的に一定の規模で利用する核燃料サイクル路線を採択しており、高速炉燃料サイクルの開発を研究開発の一つとしている。また、この高速炉燃料サイクルの研究開発については、日本原子力研究開発機構（以下、JAEA）が2006年3月にまとめた高速増殖炉（以下、FBR）サイクル実用化戦略調査研究（以下、FS）¹⁻⁴⁾の成果を基に、今後の研究開発を進めることとしている。核燃料サイクル技術に関わる研究開発の推進は、我が国の原子力利用において極めて重要な施策であり、今後とも核燃料サイクル技術の改善改良を進め、我が国の安定な原子力利用を支える技術として定着させる必要がある。そのためには、現時点で明らかとなっている課題を解明する努力を進め、将来の新たな研究開発への展開を目指す姿勢を持ち続ける必要がある。

1.2 溶融塩電解法による乾式再処理技術の研究開発

FS^{1,4)}においては、湿式再処理プロセスとして、軽水炉燃料再処理で実績がある PUREX 法を改良した「先進湿式法」が検討されるとともに、乾式再処理技術として、金属電解法⁵⁾、酸化物電解法⁶⁾、フッ化物揮発法⁷⁾の3つのプロセスが検討された。金属電解法と酸化物電解法の研究開発は、共に塩化物溶融塩を溶媒塩として用いており、電解技術によって溶媒塩中へ燃料成分を溶解し、その後析出回収することから、計装技術等、研究開発すべき共通課題が存在する。しかし、両者は、扱う燃料成分の化学形態が金属、酸化物と異なることから、プロセスとしての完成度が高まるに従い、相容れない研究分野の様相を呈している。このため、横断的に対応すべき課題も、各々のプロセスを対象とした狭い範囲を対象としている。

塩化物溶融塩を用いた研究は、1930 年代に NaCl-KCl 混合塩を用いたウラン金属回収実験が行われている⁸⁾。その後、溶媒塩の組成は、BaCl₂-KCl-NaCl 混合塩、BaCl₂-KCl 混合塩と変わり、1950 年代に融点の低い LiCl-KCl 共晶塩が選定され⁸⁾、金属電解法プロセスの溶媒塩として LiCl-KCl 共晶塩が採用されている。金属電解法⁹⁾は、図 1.1(a)に示すように使用済金属燃料を陽極、金属棒を陰極として電解を行う。この電解により、使用済燃料のウラン、プルトニウムを溶媒塩中へ3価のウランイオン、プルトニウムイオン（以下、U³⁺、Pu³⁺）として溶存させ、同時に溶存した U³⁺を固体陰極表面にウラン金属として析出回収する。引き続き図 1.1(b)に示すように、陰極を溶融カドミウム（以下、Cd）に切り換え、溶存する U³⁺、Pu³⁺を溶融 Cd 相にウラン・プルトニウム・カドミウム（以下、U-Pu-Cd）合金として析出回収する。ウラン金属を先行回収する理由は、後工程で回収する U-Pu-Cd 合金中のプルトニウム富化度を高めるためである。固体陰極にウランのみが析出する理由は、U³⁺/U 析出電位が Pu³⁺/Pu 析出電位より貴側にある¹⁰⁾ためであり、U³⁺、Pu³⁺共存状態の電解では、U³⁺/U 析出



(a)固体陰極による U 金属回収 (b)溶融 Cd 陰極による U-Pu-Cd 合金回収

図 1.1 金属電解法プロセス⁹⁾の回収工程概要

反応が優先的に進むことによる。回収したウラン金属及び U-Pu-Cd 合金は、不活性ガス雰囲気下の加熱蒸留により回収物中の Cd や溶媒塩を揮発分離する。

なお、最近の金属電解法プロセス研究では、使用済酸化燃料を金属に還元する¹¹⁾等、酸化燃料サイクルへの適用を想定したプロセス研究も進められている。

一方、酸化燃料電解法プロセスの溶媒塩は、LiCl-KCl 共晶塩から始まり、二塩化ウラニル (UO_2Cl_2) の溶解度が高い NaCl-KCl 等モル塩に変更され、1980 年代に装置材料腐食を軽減するため、融点が高い組成として NaCl-CsCl 共晶塩が採用された^{12,13)}。酸化燃料電解法¹⁴⁻¹⁷⁾は、図 1.2 に示すように、導電性容器に入れた使用済酸化燃料を陽極として、電解により燃料中の二酸化ウラン(以下、 UO_2) を溶媒塩中へウラニルイオン(以下、 UO_2^{2+})として溶存させながら、溶存した UO_2^{2+} を陰極表面に UO_2 として同時に析出回収する。引き続き、塩素化溶解により未溶解の二酸化プルトニウム(以下、 PuO_2) を溶存させ、白金族イオンを除去した後、酸素／塩素混合ガスを供給してプルトニルイオン(以下、 PuO_2^{2+}) に安定化させて UO_2 - PuO_2 混合酸化物(以下、MOX)として陰極表面に析出回収する。回収した UO_2 、MOX は、減圧蒸留により付着塩を揮発分離する。金属電解法との類似点として、同時電解の UO_2 溶解／析出回収があり、相違点に、MOX 電解で行う酸素／塩素混合ガス供給による雰囲気制御がある。この雰囲気制御は、酸化燃料電解法がイリイオンの溶存状態から電解により酸化

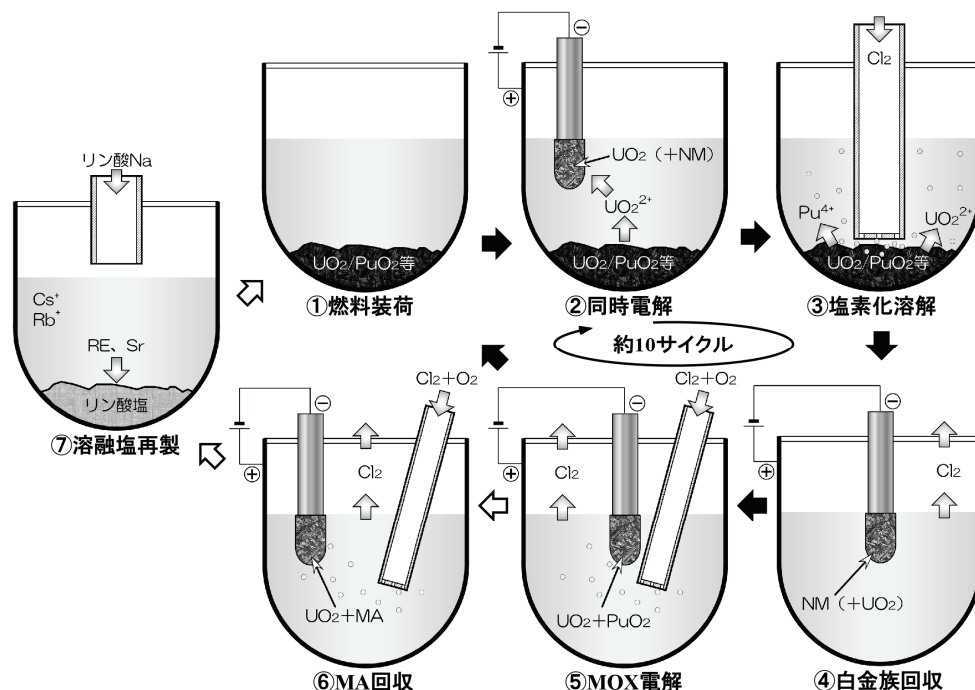


図 1.2 酸化燃料電解法プロセス¹⁴⁻¹⁷⁾の各工程概要

物として析出回収するために必要な操作であり，この雰囲気制御によって溶媒塩中の 3, 4 価のプルトニウムイオン (Pu^{3+} , Pu^{4+}) は，6 価のプルトニルイオン (PuO_2^{2+}) に安定化することができる。この MOX 電解が酸化物電解法の重要な技術であり，最近の酸化物電解法プロセス研究では，この MOX 電解技術の確立を目指した研究が進められている^{15,16)}。なお，図 1.2 中の①～⑤を約 10 サイクル行う目的は，溶媒塩中に溶存するマイナーアクチニド（以下，MA）イオンを一定濃度まで蓄積させてから MA を回収するためであり，過去の MA 回収実験¹⁸⁾の経験等から約 10 サイクルが想定されている¹⁹⁾。

1.3 乾式再処理研究に関わる化学的な着眼点

FS¹⁴⁾においても指摘されているように、乾式再処理技術は「先進湿式法」と比較して課題の多い技術であり、特に、酸化物電解法については、廃塩処理、容器材料腐食、電極の設計、電解槽効率など、工学的な課題が多く存在している。中でも、MOX 顆粒を析出させるための電解制御の難しさが指摘されている^{14,15)}。この MOX 電解は、溶媒塩に酸素／塩素混合ガスを吹き込むことで、ウランとプルトニウムを、それぞれ 6 価のウラニルイオンとプルトニルイオンとして溶存させ、これを陰極において直接 2 電子還元することで両者の二酸化物を得る。しかし、これらウラニルイオン及びプルトニルイオンは、極めて酸化性の強い溶媒塩環境でのみ安定化するため、これらの酸化還元反応の制御性を把握することが重要な研究課題となる。つまり、プロセス研究を着実に進めるには、溶媒塩中に溶存するこれらイオンの電極電位や共存する酸素／塩素混合ガス雰囲気でのウランやプルトニウムの溶存特性を正確に知る必要がある。中でも、様々な溶媒塩環境（温度、組成、共存ガスの種類）における各イオンの標準酸化還元電位、溶存イオン（錯イオン）の状態など、基礎的な化学的特性を精度良く知ることが何よりも重要であるが、これら情報はあまり報告されていない。

現状の酸化物燃料サイクルを考慮すると、将来の核燃料サイクルも酸化物燃料が対象となる可能性が高い。このため、酸化物燃料に適応した熔融塩電解法による乾式再処理プロセスの実用化を目指すには、酸化物電解法プロセスの優位性や利点を引き出す研究を進めることが重要である。この研究を進める手段としては、アルカリ塩化物熔融塩の組成を変える方法が有効と期待される。その理由として、アルカリ塩化物（混合塩を含む）の組成が異なると、その溶媒塩の陽イオン半径や電気双極子モーメントの違いによって、ウラニルイオンの吸収スペクトルが変化する²⁰⁾等、ウラニルイオンやプルトニルイオンの錯イオン（塩化物錯イオン）の状況が変化する。また、溶媒塩のバルク物性（密度、粘性率等）が変わることで、その熱力学的な安定性、動的な特性、電極反応に関わる特性等が変化すると推定される。熱力学的な安定性とは酸化還元電位、すなわち活量係数の変化、動的な特性とは拡散係数、電極反応に係る特性とは電極反応速度や移行係数を意味する。

しかしながら、溶媒塩環境の複雑さや測定実験の困難さから、アルカリ塩化物熔融塩中でのこれらイオンの安定性等の特性について、信頼できる報告は少ない状況にある。特に、溶媒塩の組成によるイオンの特性の変化について、公開された情報はほとんどない。これまでに報告されているアルカリ塩化物熔融塩中でのウランイオンの U^{4+}/U^{3+} 対、 U^{3+}/U 対、 U^{4+}/U 対の酸化還元電位^{10,21-28)}を表 1.1 に、ウラニルイオンの UO_2^{2+}/UO_2^{+} 対、 UO_2^{+}/UO_2 対、 UO_2^{2+}/UO_2 対の酸

化還元電位²⁹⁻³³⁾を表 1.2 に示す。

表 1.1, 1.2 に示したようにウランイオン, ウラニルイオンの電気化学的データは, LiCl-KCl 共晶塩を溶媒塩に用いた事例が多く, 近年のアルカリ塩化物溶融塩を用いた研究では LiCl-KCl 共晶塩を溶媒塩に用いることが主流になりつつある。例えば, 最近報告されているアルカリ塩化物溶融塩中のアクチノイドイオンの電気化学的挙動に関する研究でも, LiCl-KCl 共晶塩を溶媒塩に用いており, プルトニウム³⁴⁻³⁶⁾, ネプツニウム³⁷⁾, アメリシウム³⁸⁾の結果が報告されている。また, 過去の研究で行われた溶媒塩の組成による溶存イオンへの影響評価については, LiCl や CsCl 等の単体塩又は LiCl-KCl, NaCl-CsCl 共晶塩を溶媒塩として用いており, モル分率を徐々に変えながら混合塩による影響を評価した事例はない。

表 1.1 塩化物溶融塩中のウランイオンの酸化還元電位

	$T(K)$	U^{4+}/U^{3+}	U^{3+}/U	U^{4+}/U	
0.5NaCl-0.5KCl	963～ 1,083	$-1.906 + 4.83 \times 10^{-4}T$	$-3.010 + 6.65 \times 10^{-4}T$	$-2.734 + 6.14 \times 10^{-4}T$	ref.21)
	990～ 1,200	$-1.63 + 1.60 \times 10^{-4}T$		$-2.66 + 5.30 \times 10^{-4}T$	
	900～ 1,215	$-1.62 + 2.62 \times 10^{-4}T$		$-2.53 + 5.20 \times 10^{-4}T$	
LiCl	1,050～ 1,220	$-1.23 - 1.46 \times 10^{-4}T$		$-2.55 + 4.70 \times 10^{-4}T$	ref.22)
NaCl	1,050～ 1,300	$-1.40 - 0.08 \times 10^{-4}T$		$-2.69 + 5.30 \times 10^{-4}T$	
KCl	980～ 1,200	$-1.58 + 0.81 \times 10^{-4}T$		$-2.76 + 5.70 \times 10^{-4}T$	
RbCl	1,025～ 1,190	$-1.62 + 0.70 \times 10^{-4}T$		$-2.79 + 5.70 \times 10^{-4}T$	
CsCl	723		$-1.283^{*a)}$		ref.23)
	700	$-0.325^{*d)}$	$-1.490^{*b)}$		ref.24)
	723～ 823	$-1.6255 + 0.180 \times 10^{-4}T$			ref.25)
0.59LiCl-0.41KCl	823		$-2.9306 + 0.618 \times 10^{-4}T$		ref.26)
	673～ 823	$-1.903 + 6.123 \times 10^{-4}T$	$-3.100 + 7.710 \times 10^{-4}T$		ref.10)
	673～ 823	$-1.902 + 6.104 \times 10^{-4}T$	$-3.099 + 7.689 \times 10^{-4}T$		ref.27)
	723～ 823		$-2.931 + 5.4 \times 10^{-4}T$		ref.28)

単位 : V vs. Cl_2/Cl^- , ^{*a)}V vs. 1wt%AgCl/Ag, ^{*b)}V vs. 0.1mol%AgCl/Ag

表 1.2 塩化物溶融塩中のウラニルイオンの酸化還元電位

	T (K)	$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$	$\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$	$\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$	
0.59LiCl-0.41KCl	723			$-0.285^{*c)}$	ref.29)
		-0.758	-0.410	-0.584	ref.30)
		$-0.487^{*d)}$	$-0.049^{*d)}$	$-0.268^{*d)}$	ref.31)
0.5NaCl-0.5KCl	943			-0.588	ref.32)
	993			-0.572	
0.5LiCl-0.5KCl	943			-0.538	
	993			-0.568	
0.58LiCl-0.42KCl	943			-0.515	
	993			-0.545	
0.74LiCl-0.26NaCl	943			-0.387	
	993			-0.416	
0.6LiCl-0.4KCl	673～ 1,073	$-0.886 +$ $2.88 \times 10^{-4} T$	$-0.683 +$ $5.73 \times 10^{-4} T$	$-0.783 +$ $4.29 \times 10^{-4} T$	
KCl	1,063～ 1,223	$-1.295 +$ $4.63 \times 10^{-4} T$	$-0.712 +$ $4.60 \times 10^{-4} T$	$-1.008 +$ $4.66 \times 10^{-4} T$	ref.33)
RbCl	1,023～ 1,143	$-1.323 +$ $4.83 \times 10^{-4} T$	$-0.846 +$ $5.17 \times 10^{-4} T$	$-1.085 +$ $5.00 \times 10^{-4} T$	
CsCl	973～ 1,123	$-1.374 +$ $4.90 \times 10^{-4} T$	$-0.970 +$ $5.85 \times 10^{-4} T$	$-1.172 +$ $5.38 \times 10^{-4} T$	

単位：V vs. Cl_2/Cl^- , $^{*c})$ V vs. 1M Pt^{2+}/Pt , $^{*d})$ V vs. Pt^{2+}/Pt

このような背景の下，本研究では，アルカリ塩化物溶融塩中に溶存するウラン，ウラニルイオンに着目し，次に示す2点を主眼において研究を実施した。

- (1) 種々のアルカリ塩化物溶融塩の条件下での，各原子価状態の標準酸化還元電位を正確に測定すること。
- (2) 溶媒塩の組成や温度によってそれらが受ける影響を正確に調べ，その変化のメカニズムを推定すること。

本研究では，このために，塩化物溶融塩中での電気化学測定と紫外可視近赤外吸光分光法を組み合わせた新たな実験系を構築し，電気化学法と分光法の両面から実験的研究を進めた。また，この手法の分析手法開発への適用についても研究することとした。具体的には，乾式再処理プロセスで扱う主なイオンであるウラン，ウラニルイオン (U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+}) を対象に，電気化学的手法及び分光学的手法を用いた測定実験を行い，アルカリ塩化物溶融塩の組成によるこれらイオンの化学的性質への影響を比較評価した。本研究の溶媒塩は，過去の研究で不明であったアルカリ塩化物混合塩の効果を確認するため，

アルカリイオン半径の小さい LiCl と大きい CsCl からなる LiCl-CsCl 混合塩等を用いた。

具体的な内容として、本論文では、第 2 章において、本研究で開発した独自の実験系について述べる。第 3 章にて、電解分光法により測定した $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の酸化還元特性について、第 4 章にて、電解分光法により測定した $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 対の酸化還元特性について述べる。第 5 章にて、 U^{3+}/U 対の酸化還元特性の変化を介して、溶媒塩の組成が与える錯イオンへの効果について調べた結果を述べる。

1.4 乾式再処理プロセスに関する工学的な着眼点

本研究では、前節の化学的な視点に加えて、熔融塩電解法による乾式再処理プロセスを実用化することを目指し、工学的な視点からの次の2つの項目について研究を実施した。

- (1) 塩化物熔融塩中の溶存イオン濃度をオンラインで測定可能な手法を選定し、その場測定技術としての適用性を評価すること。
- (2) 既存プロセス塩以外のアルカリ塩化物熔融塩の組成を検討するとともに、現状プロセスの問題点を明らかにして対応策を考案すること。

熔融塩中のイオン濃度その場測定技術の適用性評価については、熔融塩電解法による乾式再処理プロセスが、溶存イオン濃度を基に、ウランやプルトニウムを析出回収する電解条件を設定するため、実用化に向けて解決すべき必須の課題である。また、プラントの稼動効率を高めるため、プロセスの各工程中に溶媒塩中の溶存イオン濃度を迅速に測定し、プロセス制御に反映することが求められる。

過去に行われた研究事例として、酸化物電解法の MOX 電解実験では、溶媒塩をサンプリングしてウラニルイオン濃度を吸光光度法、プルトニウムイオン濃度を α 線測定法により把握することが検討された³⁹⁾。しかし、サンプリングによるオフライン分析ではイオン濃度の確定に時間を要するため、迅速なイオン濃度測定を可能にする、その場測定等のオンラインでの対応が望まれている。塩化物熔融塩中のイオン濃度オンライン測定については、LiCl-KCl 共晶塩中の3価のウランイオン等を対象に、Normal Pulse Voltammetry (以下、NPV)⁴⁰⁾が有望との報告事例⁴¹⁾がある。この NPV は、一定のベース電位を基準に一定周期でパルス電位差を印加し、パルス印加前後のベース電位とパルス電位における電流値の差を求めて、イオン種や濃度を把握する方法である。この Pulse Voltammetry には、NPV のほかに、電位を掃引しながら一定周期で一定のパルス電位差を印加し、パルス前とパルス時に検出できる電流値の差を求めて、同様にイオン種や濃度等を把握する Differential Pulse Voltammetry (以下、DPV)⁴²⁾等がある。両者とも、溶存イオンの電気化学反応の検出感度が高い特徴を持つが、DPV の測定電流値の感度は NPV よりも 10 倍程度高い⁴³⁾ことから、水溶液系では溶媒中の微量溶存イオンの検出に用いられる。

そこで、本研究では、(1)として NaCl-CsCl 共晶塩中の溶存イオン濃度のその場測定手法の確立を目指し、電気化学的、分光学的手法による溶媒塩中の溶存イオン濃度測定手法の適用可能性を検討した。また、この検討結果から、溶媒塩中の溶存イオン濃度のその場測定手法として DPV を有望と判断し、DPV に

よるウラニルイオン濃度その場測定の適用可能性を検討した。

次に、溶媒塩組成の検討については、現在行われている乾式再処理プロセス研究で、LiCl-KCl, NaCl-CsCl 共晶塩を用いることに疑問を抱くことは少ない。しかし、これら溶媒塩組成は 1.2 節で触れたように、狭い選択肢から選ばれたものであり、常に適切な組成であるとは言い切れない。このことは、想定されるプロセス環境との整合性を考慮すれば、LiCl-KCl, NaCl-CsCl 共晶塩の両者とも問題を抱えている。具体例を上げれば、LiCl-KCl 共晶塩は UO_2Cl_2 の溶解度が低いことから、酸化物燃料サイクルへの適用は難しい。また、NaCl-CsCl 共晶塩は、FP として含まれるセシウム (Cs) を希釈するため、使用済プロセス塩の処理処分の負担を増加させる。つまり、現状の LiCl-KCl, NaCl-CsCl 共晶塩を用いて、今後とも乾式再処理プロセス研究を進めることは、将来の実用化を目指した研究開発へ展開する上で得策でない。

そこで、(2)として熔融塩電解法による乾式再処理プロセスに適用するために必要なアルカリ塩化物の条件を整理し、既存プロセス塩以外の組成を検討した。また、現状プロセスの問題点と対応策については、1.3 節での成果を基に、プロセスが想定通りに制御できない箇所を抽出し、その対応案を提示した。さらに、対応策として上記で選定した新たな溶媒塩組成を適用する場合、新たな溶媒塩を用いた場合の適用性を検討した。

得られた成果に基づき、第 6 章に、熔融塩中のイオン濃度その場測定手法の適用性評価、溶媒塩組成の検討及び既存プロセス改善策について述べる。

参考文献

- 1) H.Noda, Y.Kani, “Summary of Phase 1, Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Systems,” *Nihon-Genshiryoku-Gakkai Shi (J. At. Energy Soc. Japan)*, **43** [9], 858 (2001) [in Japanese]
- 2) K.Ohno, M.Ando, S.Kotake, Y.Nagaoki, T.Namba, A.Katoh, R.Nakai, H.Negishi, “Toward the Commercialization of FBR Cycle Systems Adapted to Various Social Needs, Current Status of the Feasibility Study on Commercialized FBR Cycle Systems,” *Nihon-Genshiryoku-Gakkai Shi (J. At. Energy Soc. Jpn)*, **46** [10], 685 (2004) [in Japanese]
- 3) Japan Atomic Energy Agency, The Japan Atomic Power Company, *Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle Systems, Phase II Final Report*, March (2006) [in Japanese]
- 4) FBR Fuel Cycle Unit and FBR Cycle Synthesis Unit, Japan Atomic Energy Agency, *Feasibility Study on Commercialized Fast Reactor Cycle Systems Technical Study Report of Phase II, JAEA-Research 2006-043* (2006) [in Japanese]
- 5) J.J.Laidler, J.E.Battles, W.E.Miller, J.P.Ackerman, E.L.Carls, “Development of pyroprocessing technology,” *Progress in Nuclear Energy*, **31** [1-2], 131-140 (1997)
- 6) A.V.Bychkov, S.K.Vavolov, O.V.Skiba, P.T.Porodov, A.K.Pravdin, G.P.Popkov, “Pyroelectrochemical Reprocessing of Irradiated FBR MOX Fuel, III. Experiment on High Burn-up Fuel of the BOR-60 Reactor,” *Proc. of GLOBAL '97*, **2**, 912 (1997)
- 7) N.M.Levitz, “A Conceptual Design Study of a Fluoride-Volatility Plant for Reprocessing LMFBR Fuels,” *ANL-7583*, (1969)
- 8) J.L.Willit, W.E.Miller, J.E.Battles, “Electrorefining of uranium and plutonium, -A literature review,” *J. Nucl. Mater.*, **195**, 229 (1992)
- 9) T.Nishimura, T.Koyama, M.Iizuka, H.Tanaka, “Development of an Environmentally begin reprocessing Technology -Pyrometallurgical Reprocessing Technology-,” *Progress in Nucl. Energy*, **32** [3/4], 381 (1998)
- 10) P.Masset, R.J.M.Konings, R.Malmbeck, J.Serp, J.-P. Glatz, “Thermochemical properties of lanthanides (Ln = La, Nd) and actinides (An = U, Np, Pu, Am) in molten LiCl-KCl eutectic,” *J. Nucl. Mater.*, **344**, 173 (2005)
- 11) M.Kurata, T.Inoue, J.Serp, M.Ougier, J.-P. Glatz, “Electro—chemical reduction of MOX in LiCl,” *J. Nucl. Mater.*, **328**, 97 (2004)
- 12) W.R.Bond, G.Jansen,Jr., L.K.Mudge, “Demonstration of the Salt Cycle Process in a high level radiochemical facility,” *AEC Research and Development Report, BNWL-355*, Dec.1966, Pacific Northwest Lab., Battelle Memorial Institute (1966)
- 13) A.V.Bychkov, S.K.Vavilov, P.T.Porodnov, O.V.Skiba, “Pyroelectrochemical Reprocessing of Irradiated Uranium -Plutonium Oxide Fuel for Fast Reactor,” *Proc. Global 1993 int. conf.*, Seattle, USA, Sept.12-17, 1993, p.1351 (1993)

- 14) K.Fujii, A.Inoue, T.Namba, K.Sato, "Conceptual Design on Oxide Electrowinning Method for FR Fuel Cycle," *Proc. of GLOBAL2003*, 756 (2003)
- 15) H.Kofuji, F.Sato, M.Myochin, S.Nakanishi, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, "Results and evaluation of the Pu tests of MOX deposition at RIAR," *Proc.Global 2005 int. conf.*, Tsukuba, Japan, Oct.9-13, 2005, paper No.342 (2005)
- 16) F.Sato, M.Fukushima, M.Myochin, T.Namba, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, T.Inagaki, "Effect of Ce ions on MOX codeposition in oxide-electrowinning reprocessing," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 675 (2005)
- 17) T.Nagai, N.Kameshiro, Y.Kobayashi, H.Tanaka, T.Tayama, M.Myochin, "NaCl-2CsCl Molten Salt Purification Technology in Dry Reprocessing Process, Phosphate Precipitation Experiment," *Trans. At. Energy Soc. Japan*, **2** [3], 269 (2003) [in Japanese]
- 18) K.Fujii, T.Namba, A.G.Osipenko, M.V.Kormilitzyn, A.V.Bychkov, "Development of electrolysis process for Oxide-electrowinning method (4), — Recovery of minor actinide elements —," *Proc. 2004 Fall Meeting of At. Energy Soc. Japan*, H9, p.601 (2001) [in Japanese]
- 19) *ibid.* 4), p.263
- 20) V.E.Komarov, N.P.Nekrasova, "Absorption Spectra of Uranyl Ions in Fused Alkali Metal Halides," *Soviet Radiochemistry*, **22** [2], 197 (1980), Translated from *Radiokhimiya*, **22** [2], p.260 (1980) [in Russian]
- 21) M.V.Smirnov, O.V.Skiba, "Redox potential of U^{3+}/U^{4+} system in molten NaCl-KCl," *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **141** [4], 904 (1961) [in Russian]
- 22) M.V.Smirnov, V.Ya.Kudiyakov, B.E.Komarov, A.B.Saryulev, "Equilibrium Potential of U(IV)-U and Redox Potential of U(IV)-U(III) in Alkali Metallic Chloride melts," *Elektrokhimiya*, **15** [2], 269 (1979) [in Russian]
- 23) Y.Sakamura, T.Hijikata, K.Kinoshita, T.Inoue, T.S.Storvick, C.L.Krueger, J.J.Roy, D.L.Grimmett, S.P.Fusselman, R.L.Gay, "Measurement of standard potentials of actinides (U,Np,Pu,Am) in LiCl-KCl eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining," *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 592 (1998)
- 24) B.Prabhakara Reddy, S.Vandarkuzhali, T.Subramanian, P.Venkatesh, "Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl-KCl eutectic," *Electrochimica Acta*, **49**, 2471 (2004)
- 25) O.Shirai, T.Iwai, Y.Suzuki, Y.Sakamura, H.Tanaka, "Electrochemical behavior of actinide ions in LiCl-KCl eutectic melts," *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 685 (1998)
- 26) O.Shirai, H.Yamana, Y.Arai, "Electrochemical behavior of actinides and actinide nitrides in LiCl-KCl eutectic melts," *J. Alloys Compd.*, **408-412**, 1267 (2006)
- 27) P.Masset, D.Bottomly, R.Konings, R.Malmbeck, J.Serp, A.Rodrigues, J.-P.Glatz, "Electrochemistry of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [6], A1109 (2005)

- 28) S.A.Kuznetsov, H.Hayashi, K.Minato, M.Gaune-Escard, "Electrochemical techniques for determination of uranium and rare-earth metal separation coefficients in molten salts," *Electrochimica Acta*, **51**, 2463 (2006)
- 29) D.L.Hill, J.Perano, R.A.Osteryoung, "An Electrochemical Study of Uranium in Fused Chlorides," *J. Electrochem. Soc.*, **107** [8], 698 (1960)
- 30) G.Landresse, G.Duyckaerts, "Diagramme potential/ pO^{2-} de l'uranium dans l'eutectique LiCl-KCl fondu," *Anal. Chim. Acta*, **65**, 245 (1973) [in French]
- 31) I.Uchida, J.Niikura, S.Toshima, "Electrochemical Study of $UO_2^{2+} - UO_2^+ - UO_2$ System in Molten LiCl-KCl eutectic," *J. Electroanal. Chem.*, **124**, 165 (1981)
- 32) R.W.Stromatt, "Studies of the Formation of Uranyl(VI) from Uranium Dioxide and Chlorine in Molten Alkali Chlorides, E.m.f. Measurement and Thermodynamic Values," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 2331 (1965)
- 33) N.P.Nekrasova, V.E.Komarov, "Thermodynamics of the Formation of Uranyl Monochloride and Dichloride in Molten Alkali Metal Chlorides", *Soviet Radiochemistry*, **25** [2], 219 (1983), Translated from *Radiokhimiya*, **25** [2], 233 (1983) [in Russian]
- 34) J.Serp, R.J.M.Konings, R.Malmbeck, J.Rebizant, C.Scheppler, J.-P.Glatz, "Electrochemical behaviour of plutonium ion in LiCl-KCl eutectic melts," *J. Electroanal. Chem.*, **561**, 143 (2004)
- 35) J.Serp, P.Lefebvre, R.Malmbeck, J.Rebizant, P.Vallet, J.-P.Glatz, "Separation of plutonium from lanthanum by electrolysis in LiCl-KCl onto molten bismuth electrode," *J. Nucl. Mater.*, **340**, 266 (2005)
- 36) O.Shirai, M.Iizuka, T.Iwai, Y.Arai, "Electrode Reaction of Pu^{3+}/Pu Couple in LiCl-KCl Eutectic Melts: Comparison of the Electrode Reaction at the Surface of Liquid Bi with That at a Solid Mo Electrode," *Analytical Sciences*, **17**, 51 (2001)
- 37) P.Masset, C.Apostolidis, R.J.M.Konings, R.Malmbeck, J.Rebizant, J.Serp, J.-P.Glatz, "Electrochemical behaviour of neptunium in LiCl-KCl eutectic," *J. Electroanal. Chem.*, **603**, 166 (2007)
- 38) J.Serp, P.Chamelot, S.Fourcaudot, R.J.M.Konings, R.Malmbeck, C.Pernel, J.C.Poignet, J.Rebizant, J.-P.Glatz, "Electrochemical behaviour of americium ion in LiCl-KCl eutectic melts," *Electrochim. Acta*, **51**, 4024 (2006)
- 39) O.Amano, K.Isoda, "Development of pyrochemical reprocessing technology of oxide fuel, (7) The measurements of Uranium and Plutonium concentration in molten salt at MOX electro-deposition," *Proc. 2001 Fall Meeting of At. Energy Soc. Japan*, N12, p.811 (2001) [in Japanese]
- 40) A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., p.278 (2001)

- 41) M.Iizuka, T.Inoue, O.Shirai, T.Iwai, Y.Arai, “Application of normal pulse voltammetry to on-line monitoring of actinide concentrations in molten salt electrolyte,” *J. Nucl. Mater.*, **297**, 43 (2001)
- 42) *ibid.* 40), p.286
- 43) T.Osaka, N.Oyama, T.Ohsaka, *Electrochemical method, Basic measurement manuals*, Kodansya scientific, p.141 (1989) [in Japanese]

第2章 塩化物熔融塩系における電気化学的・分光学的測定実験手法の開発

塩化物熔融塩を溶媒塩に用いた電気化学測定実験や分光測定実験に関する公開文献は多く、Gruen と McBeth が報告した LiCl-KCl 共晶塩中のウラン化合物の研究論文¹⁾では、吸収スペクトル測定に用いた装置の詳細が紹介されている。また、電気化学測定実験についても、Smirnov と Skiba が報告した NaCl-KCl 等モル塩中のウランイオンの酸化還元特性²⁾、Roy らの LiCl-KCl 共晶塩中のアクチニドイオンの起電力測定³⁾、Shirai らの LiCl-KCl 共晶塩中のアクチニドイオンの電気化学的挙動⁴⁾等の研究論文に、測定実験に用いた装置概念が図示され、試薬組成、測定法、測定条件等の情報が記されている。

しかしながら、実際に塩化物熔融塩を用いた測定実験を行う場合、これら研究論文からの情報は有用であるが、研究論文に記されていない具体的な装置構成や測定手法に関する詳細な情報が重要となる。特に、塩化物熔融塩を用いた測定実験では、測定系を含めた装置環境の信頼性によって、取得データの精度が大きく影響する。

本研究では、塩化物熔融塩中でのウランや関連する希土類元素の電位測定及び吸光分光測定に関して高い精度及び確度のデータ取得を目指し、信頼度の高い測定系及び実験系を構築した。特に、分光セル付石英製分光測定用セルと吸光測定系、ガス相雰囲気制御系、ガス相雰囲気制御型電解分光セル、参照極の電位較正には、独自の仕組みを開発し適用した。また、電解による塩化物熔融塩中の溶存イオンの原子価調整法についても、独自の方法を適用した。

本章では、これらに関わる詳細を記す。

2.1 測定実験設備の概要

本研究では、融点が 400～700℃のアルカリ塩化物熔融塩を用いるため、溶媒塩を加熱炉で融点以上に加熱溶解した状態で、化学的な操作、電気化学操作、及び分光測定を行わなければならない。また、塩化物熔融塩は高い吸湿性を示すと共に、実験対象であるウランや希土類元素のイオンは酸素と強く反応するため、水分及び酸素を極力なくした不活性ガス雰囲気中で測定実験を行うことが必要である。これら条件を満たす設備として、電気炉付乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス（熔融塩分光実験装置（図 2.1））を用いて、本研究を行った。

同装置は、塩化物熔融塩試料の吸光分光測定と電気化学測定を同時に行えるように設計されたもので、グローブボックス内の乾燥アルゴンガスは連続循環され、アルゴンガス循環精製装置によって常に水分及び酸素の濃度を各々1ppm以下に維持している。電気炉（Furnace）は、図 2.2 に示すようにグローブボッ

クス床面下に設置されており、PID 制御によって $1,000^{\circ}\text{C}$ 以下の範囲で $\pm 2^{\circ}\text{C}$ の精度で設定できるようになっている。電気炉の中央部分に設置された内部容器 (Internal container) には、外部からの光の導入と取り出しが可能なように直線的な光路 (Light path) が取り付けられている。光路の両端には石英窓 (Silica window) が取り付けられておりグローブボックス内乾燥アルゴンガス雰囲気を維持している。なお、グローブボックス本体と内部容器、内部容器と石英窓の接続は、耐熱ゴム製 O リングを用いて気密性を担保するため、接続部付近に冷却水管 (Coolant tube) を付設して、電気炉加熱時の気密性を維持している。

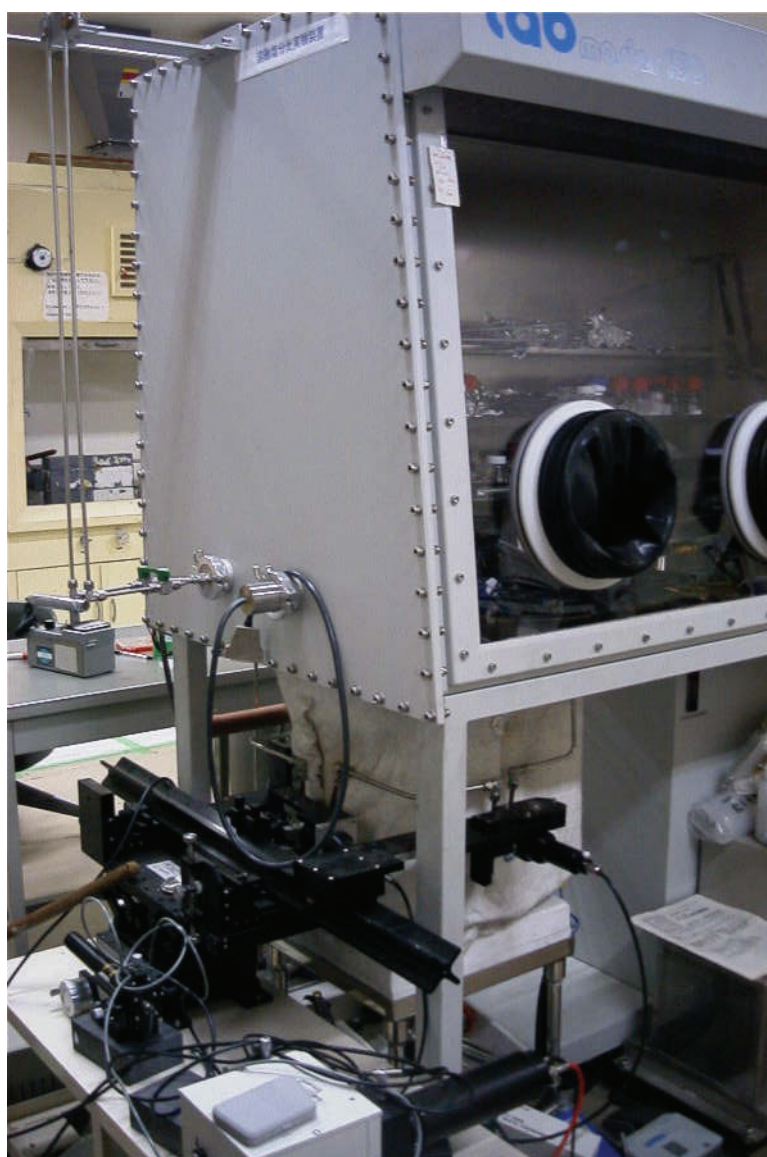


図 2.1 熔融塩分光実験装置の外観写真

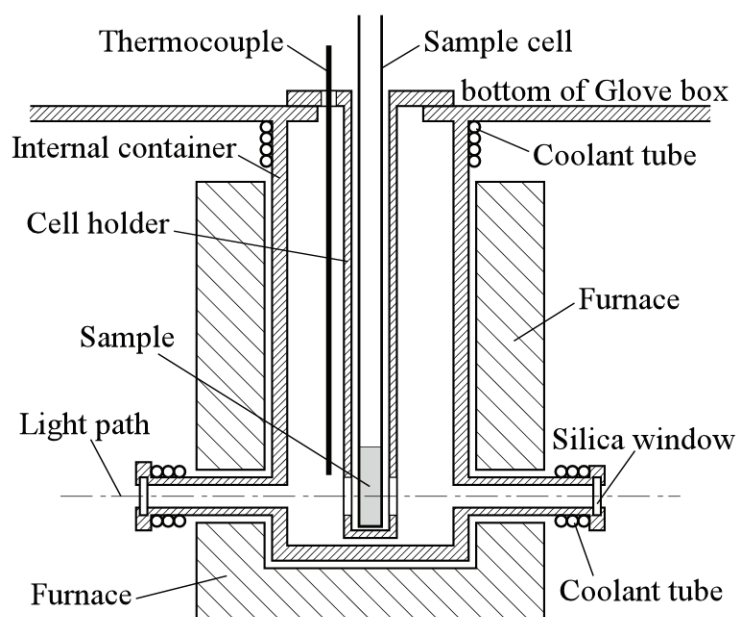


図 2.2 溶融塩分光実験装置の電気炉内断面

同装置における塩化物溶融塩を用いた実験は、測定対象の塩化物溶融塩試料を入れた石英製セル（図 2.2 中の Sample cell）を内部容器内のセルホルダ（図 2.2 中の Cell holder，図 2.3）にセットし、電気炉によって所定温度に加熱溶融して行った。試料温度は直接計測できないため、内部容器の内側へ挿入した熱電対（図 2.2 中の Thermocouple）により測定している。

セルホルダには、分光測定用光路の高さに、縦長の窓が切削加工されており、上部フランジ面（図 2.3 の右端）からの内面深さは 320mm としている。セルホルダは、規格の分光セル寸法（セルパス 10mm 長，外寸法 12.5mm 角，対角長 17.7mm）に合わせて、20A5S 管（内径 18.4mm ϕ ）により製作した。

塩化物溶融塩試料を入れる石英製セルとして、電気化学測定用と分光測定用の 2 種類を用いた。電気化学測定用セルは、内径 13mm ϕ ，外径 15~16mm ϕ ，全長 350mm の石英製丸底管であり、セル内に測定試料及び電極類を挿入して電気化学測定を行うほか、後述する塩素ガス供給等による試料調製にも用いた。また分光測定用セルは、図 2.4 に示すようにセルパス 10mm 長の石英製分光セル（既製品）を石英管（内径 13mm ϕ ，外径 15mm ϕ ）の下部（図 2.4 の左側）に溶融接合した全長 350mm のセルを用いた。吸光分光測定実験では、図 2.2 の光路両端に設置された石英窓と分光光度計との間の測定光の伝送は、図 2.5 に示すように集光レンズを介して光ファイバを用いた方式で対応した。



図 2.3 セルホルダ写真（図 2.2 中の Cell holder）



図 2.4 分光測定用セル写真（分光セル付石英製）

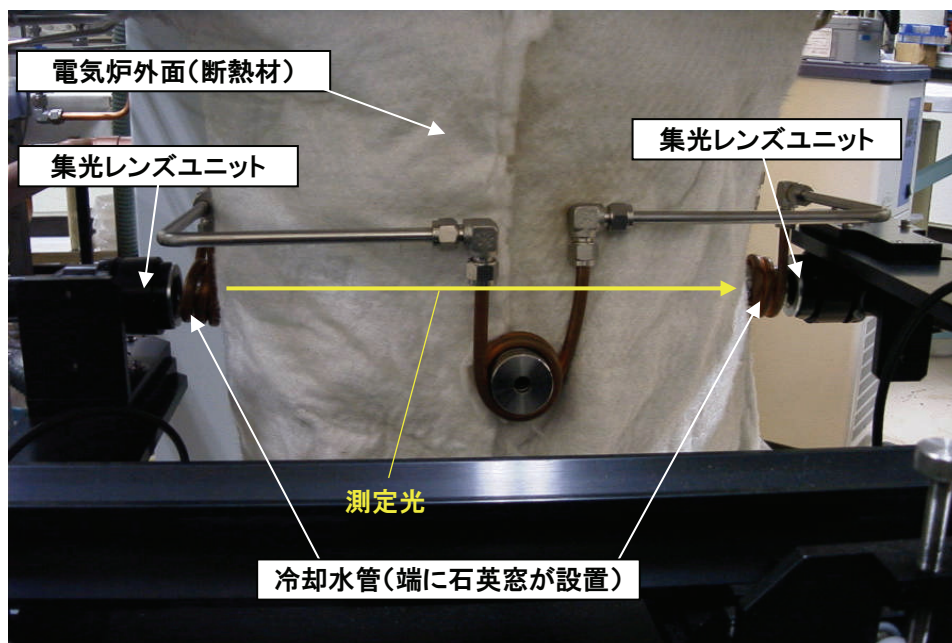


図 2.5 分光測定時の光伝送（電気炉外観写真）

2.2 塩素／酸素／アルゴンガス供給系

塩化物熔融塩を用いた測定実験では、試料調製に塩素ガスを使用し、雰囲気制御条件での測定実験では、塩素、酸素及びアルゴンガスを、各ガス分圧を制御した状態で使用する必要がある。このため、図 2.6 に示す塩素／酸素／アルゴンガス供給系を設計製作し、熔融塩分光実験装置に接続した。ガス供給系には、以下の設計対応(1)～(5)を施した。

- (1) ガス供給量を定量的に制御可能な機能を持たせるため、マスフローコントローラを用いて、ガス供給流量を制御する仕様とした。
- (2) 作業環境における塩素ガス濃度限度を法令が定める 0.5ppm 以下に管理するため、塩素ガス供給時は、アラーム機能付ガスモニタで 0.2ppm 以下であることを監視した。試験セルの容量が小さいことから、万一の漏洩時も低い濃度に抑えられるように、マスフローコントローラの仕様を 50cc/min 以下に設定した。
- (3) 塩素ガス漏洩の危険性を低減するため、グローブボックス外の塩素ガス供給ライン器材を、全てステンレス鋼製とした。塩素ガス供給後に、腐食原因となる供給ライン内残留塩素を掃気するアルゴンガスパージラインを追加した。
- (4) 塩素を含むオフガスを適切に処理するため、塩素を含むオフガスの処理用に小型アルカリスクラバを設置した。
- (5) 塩素／酸素ガス供給による急激な反応や塩素ガス漏洩を感知した際、遠隔でガス供給を遮断できるよう、圧空（窒素ガスボンベ）作動によるエア弁を塩素／酸素ガス供給ラインに設置した。また、塩素ガスボンベから遮断用エア弁までの塩素ガス供給ラインをキャビネット内に収納し（図 2.7）、キャビネット内雰囲気をスクラバへ排出するラインを追加した。
- (6) 当該ガス供給ライン付設による既存設備への影響を抑えるため、塩素／酸素ガス供給ラインのパージ用アルゴンガスをグローブボックス本体への供給用アルゴンガスボンベから分岐した。また、塩素／酸素ガスがアルゴンガス供給ラインへ流入することを防止するため、パージラインに逆止弁を設置した。

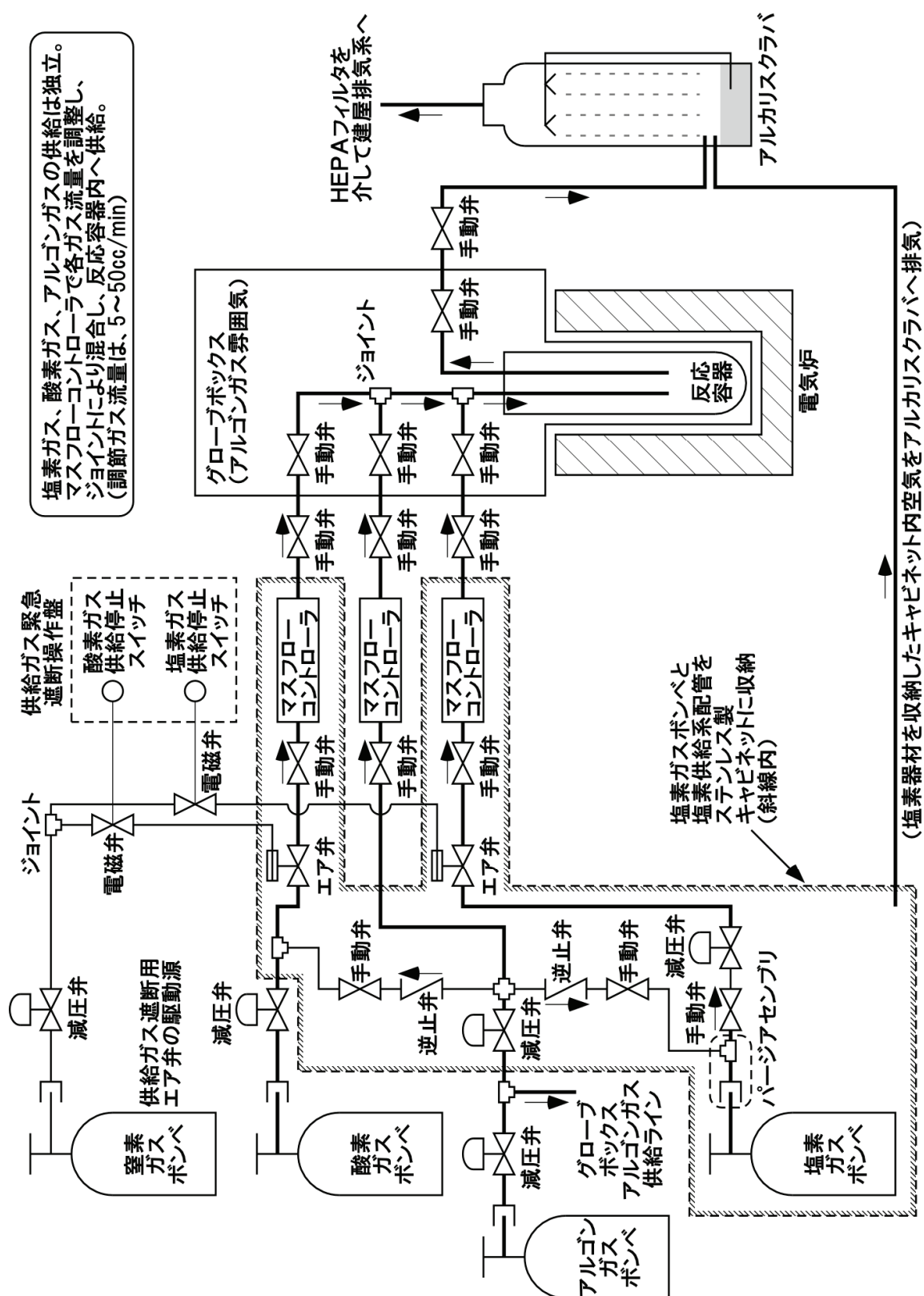


図 2.6 塩素／酸素／アルゴンガス供給系

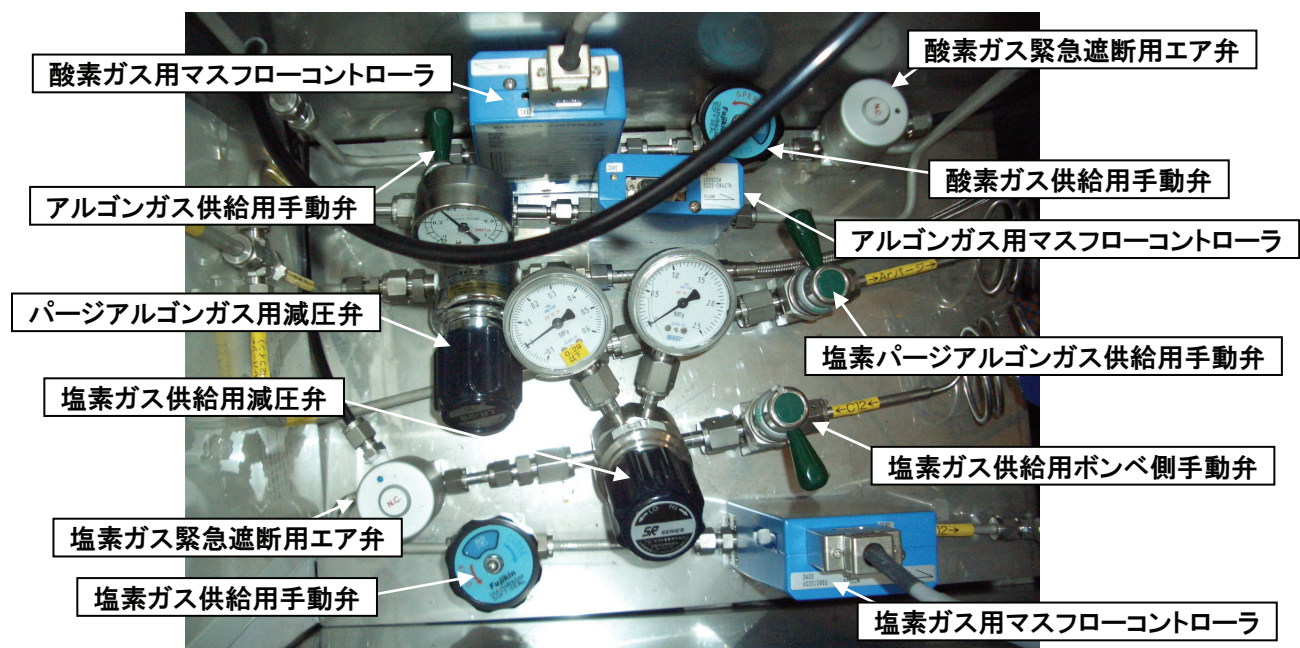


図 2.7 キャビネット内ガス供給ライン器材の設置状況写真

2.3 雰囲気制御型電解分光セル

塩素／酸素ガス分圧を制御した雰囲気中で測定実験を行うため、電極を設置しながら、ガス相雰囲気を保持することができる電解分光セルを開発した。電気炉内に設置されている内部容器の寸法、ガス供給時におけるセル内気密性の維持方法、セル内ガス供給管の挿入高さ及び塩化物熔融塩中への電極類浸漬深さを調整する方法等を検討し、図 2.8 に示す雰囲気制御型電解分光セル及び図 2.9 に示すセルホルダを設計製造した。

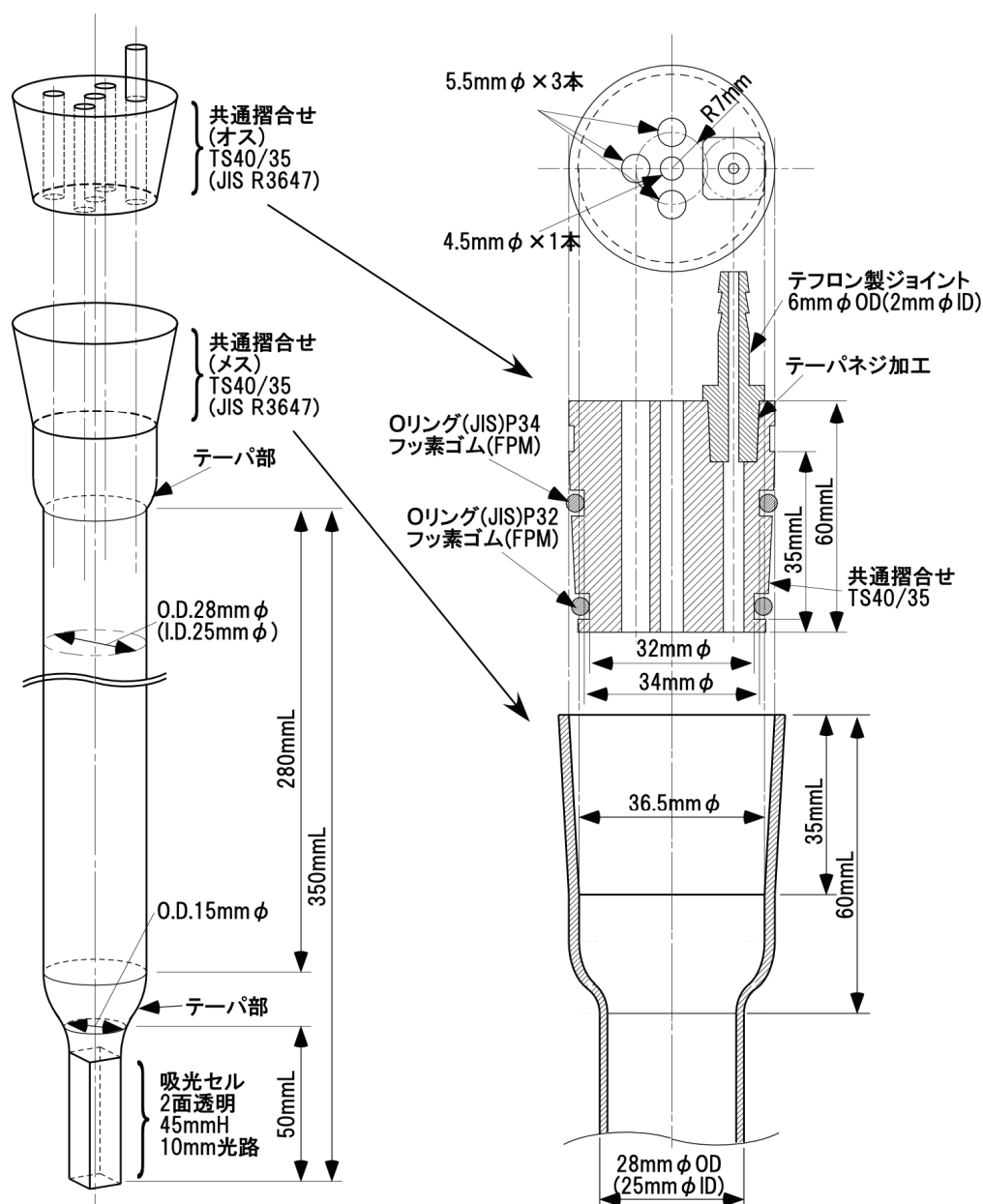


図 2.8 雰囲気制御型電解分光セル

図 2.8 の雰囲気制御型電解分光セルの設計ポイントは、セル本体とセルキャップの接合面を着脱操作が容易なように共通摺合せとした点、ガス供給管がセル本体の分光セル部分まで垂直に挿入でき、電極類も塩化物熔融塩中へ垂直に浸漬できるようにセルキャップの材質を加工性に優れたテフロンを採用した点、石英製セル本体とテフロン製セルキャップの接合面の気密性を維持できるようにセルキャップ接合面に O リングを配置した点、等が上げられる。

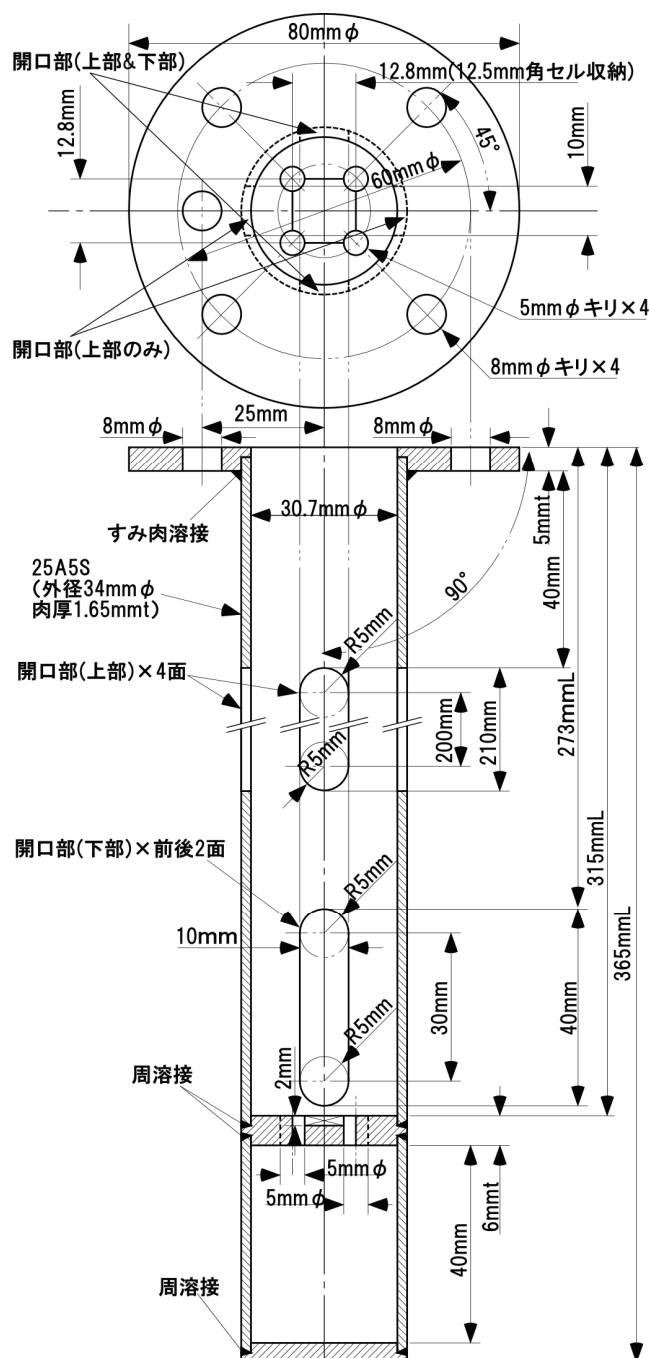


図 2.9 雰囲気制御型電解分光セル用セルホルダ

また、図 2.9 に示したセルホルダは、セルの大型化に伴うセル自身の熱伝導によってセル内試料に温度勾配ができる可能性があることから、セルホルダの上部に開口部を設けることで、電気炉によって加熱された内部容器内の高温ガスがセル上部からも加熱され、セル全体を均一に加熱できる設計とした。

この雰囲気制御型電解分光セル及びセルホルダを用いて、図 2.10 に示すように純粋な NaCl-CsCl 共晶塩中へ、塩素／アルゴン混合ガスの流量比を変えながら測定した自然電位及び溶存塩素の吸収スペクトルを図 2.11 に示す。

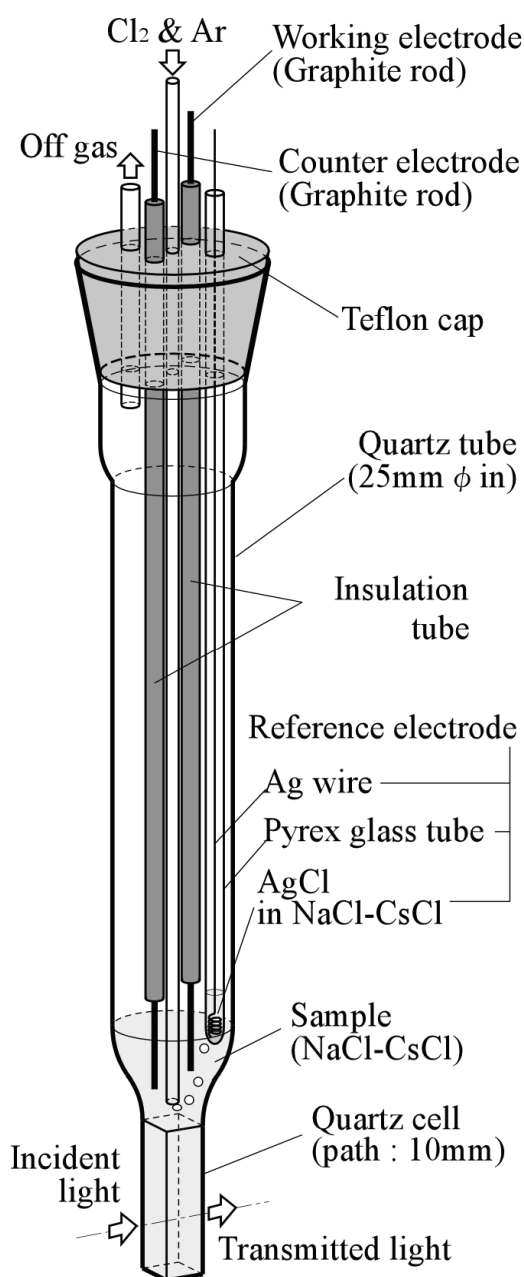


図 2.10 自然電位及び吸収スペクトル測定時のセル状況

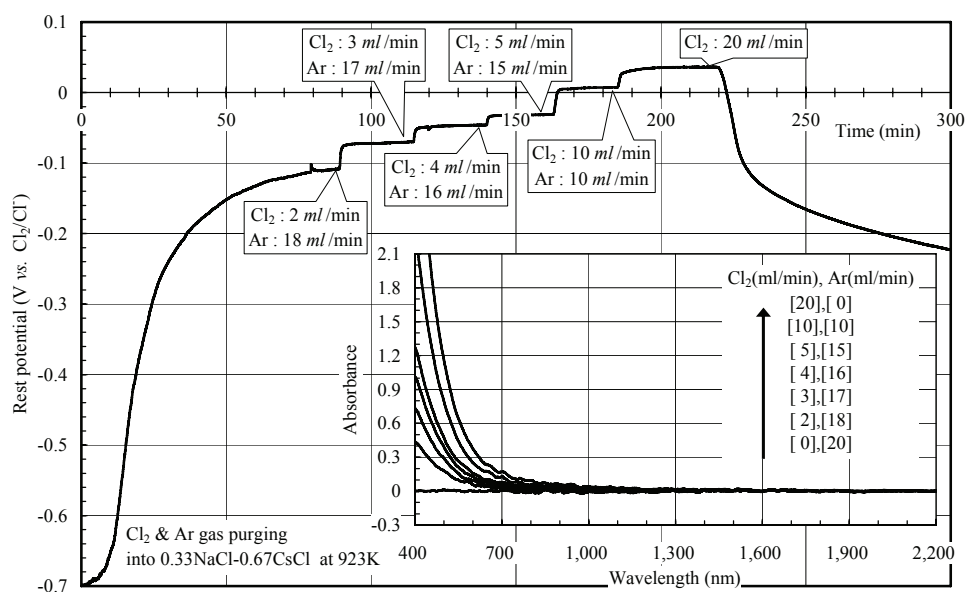


図 2.11 塩素／アルゴン混合ガス供給による自然電位と吸収スペクトルの変化

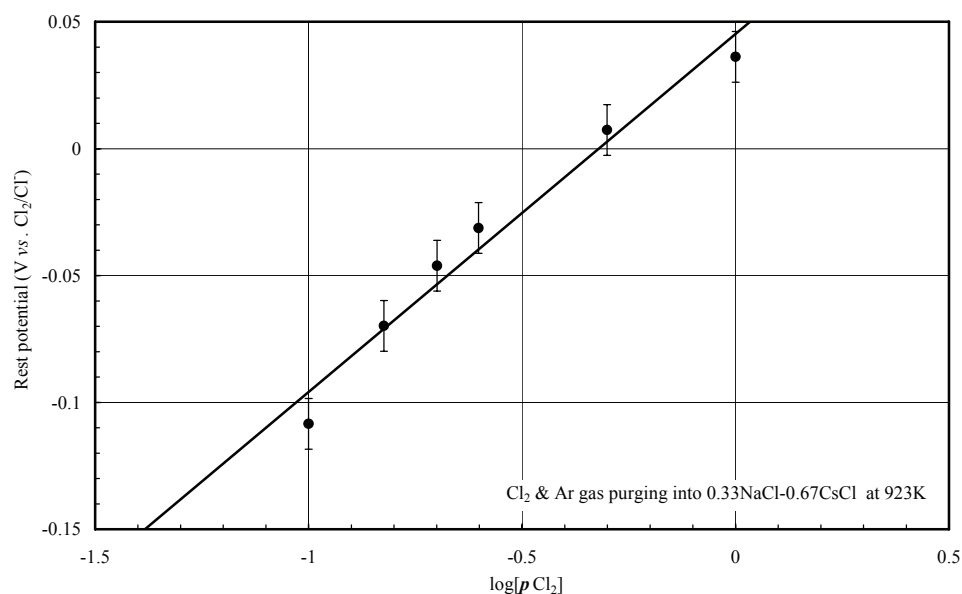


図 2.12 塩素／アルゴン混合ガス供給時の自然電位と塩素ガス分圧の関係

供給した塩素／アルゴン混合ガス中の塩素ガス流量の割合を高めていくと、作用極の測定電位である自然電位（Rest potential）が上昇し、図 2.12 に示すような電位の依存性を示した。塩素分圧に対してネルンストの関係がほぼ成立していることが分かる。純粋な塩素ガスのみを供給した場合、自然電位が 0.04V (vs. Cl_2/Cl^-) と、塩素基準電位をわずかに超えることが確認された。これは、塩素ガスの圧力が 1 気圧からずれているために起こったものと考えられる。これら塩

素／アルゴン混合ガスを NaCl-CsCl 共晶塩中に供給した際の溶媒塩中に溶存する塩素ガス濃度の変化を、600nm 以下に観察される塩素ガス特有の吸収により確認することができた。溶存塩素ガス濃度は供給ガス中の塩素分圧にほぼ比例していることが確認できる。なお、図 2.11 中の挿入図に示した吸収スペクトルから溶存塩素ガスが飽和状態を 1 とした溶存塩素ガス量を算出して自然電位との関係を求めると、図 2.13 に示すように良好な直線関係が得られた。

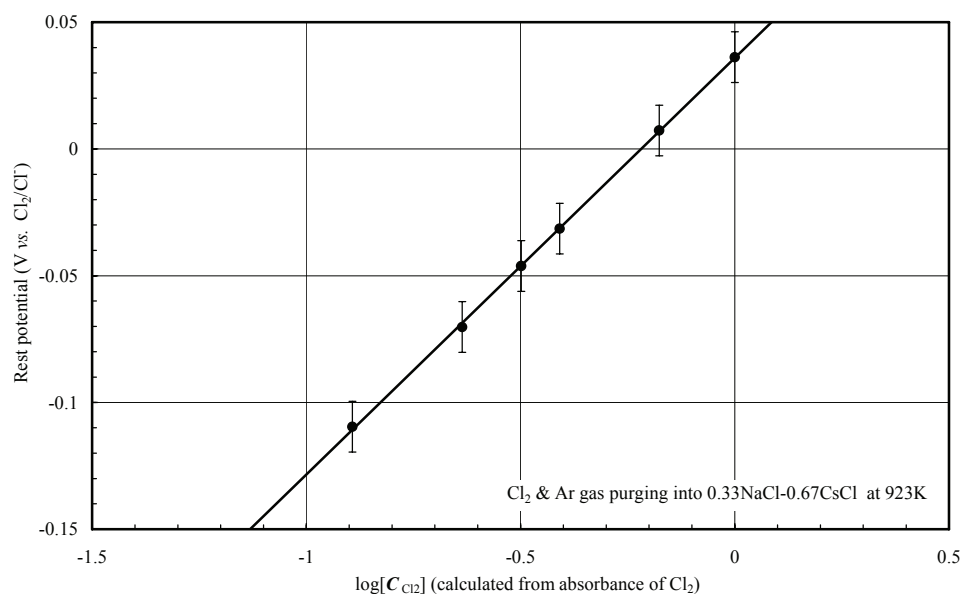


図 2.13 塩素／アルゴン混合ガス供給時の自然電位と溶存塩素量の関係

2.4 塩素ガス電極の製作及び銀／塩化銀電極の電位校正

本研究で扱う塩化物溶融塩中での溶質イオンの標準酸化還元電位は、塩素電位を基準として考察する。しかし、実際の測定実験で塩素ガス電極を参照極に用いることは装置の複雑さや塩素ガスを通気する煩雑さから非常に困難であり、実験では、図 2.10 に示したように銀／塩化銀 (Ag/AgCl) 電極を参照極として用いた。電位測定の精度を高めるために、銀／塩化銀電極の、塩素ガス電極による校正を行った。公開文献においても銀／塩化銀電極を用いている例が多いが、実際に塩素ガス電極で銀／塩化銀電極の電位差を校正している事例は少ないと見られ、測定電位データの誤差の一因になっていると考えられる。

塩素ガス電極の構造は単純であるものの、高温の塩化物溶融塩試料での使用に耐えられる仕様にする必要がある。塩素ガス電極の構造は、Smirnov の文献⁵⁾等で紹介されており、図 2.14 に示すような装置構成で電気化学測定が実施できる。

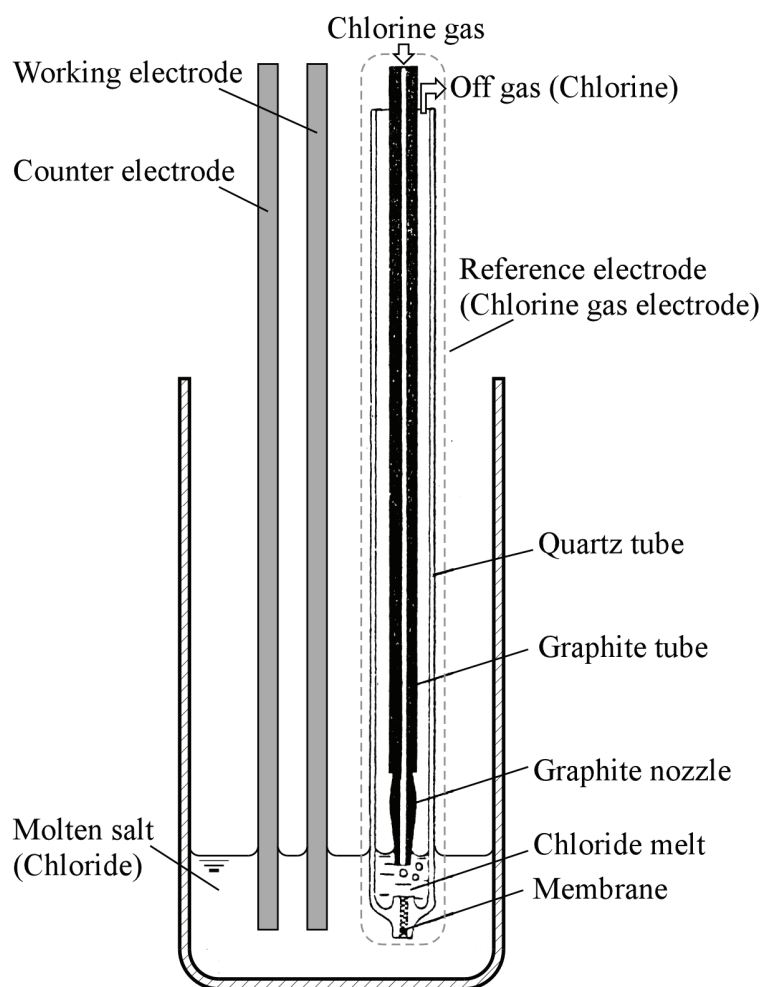


図 2.14 塩素ガス電極を用いた電気化学測定

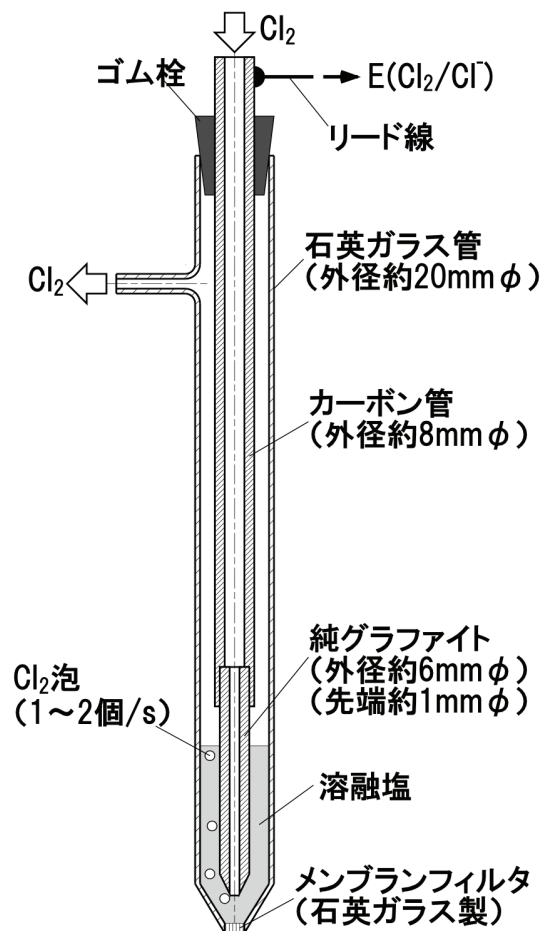


図 2.15 RIAR で使用された塩素ガス電極構造

本研究では、ロシア原子炉科学研究所（RIAR）で使用された塩素ガス電極の構造スケッチ（筆者が視察により確認したもの、図 2.15）を基に、ほぼ同形状の電極を試作し、銀／塩化銀電極の電位差較正に適用するための問題点を調査した。

試作した塩素ガス電極にアルゴンガスを通気し、銀／塩化銀電極との電位差を観察した結果、(i)石英管先端に石英フィルタを設けると電気抵抗値が大きくなり、測定電位が安定しないこと、(ii)石英管内径とグラファイト管（カーボン管）外径との間隔が小さい場合、ガス通気による溶媒塩の飛沫が石英管内面に付着して閉塞が起きやすいことが明らかとなった。

このための改善策として、(i)石英管先端のフィルタをキャピラリに変更し、電極間の電気抵抗値を改善するとともに、(ii)グラファイト管の径は強度の面から小さくできないため、石英管を余裕のある大径にして閉塞の危険性を低減した。以上の見直しにより、当該測定実験設備で使用可能な塩素ガス電極として、図 2.16 に示す構造の塩素ガス電極を製作した。また、塩素ガス電極等の電極類を安定して固定するための電極ホルダ（図 2.17）、及び電位差較正時に用いる

フランジ（図 2.18）を設計・製作した。

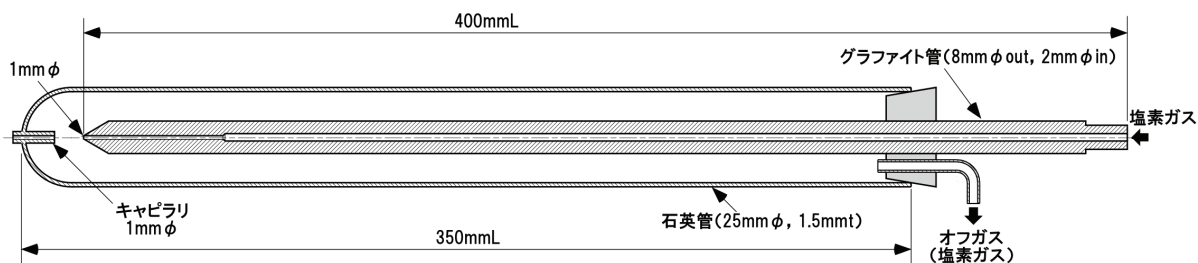


図 2.16 製作した塩素ガス電極の構造

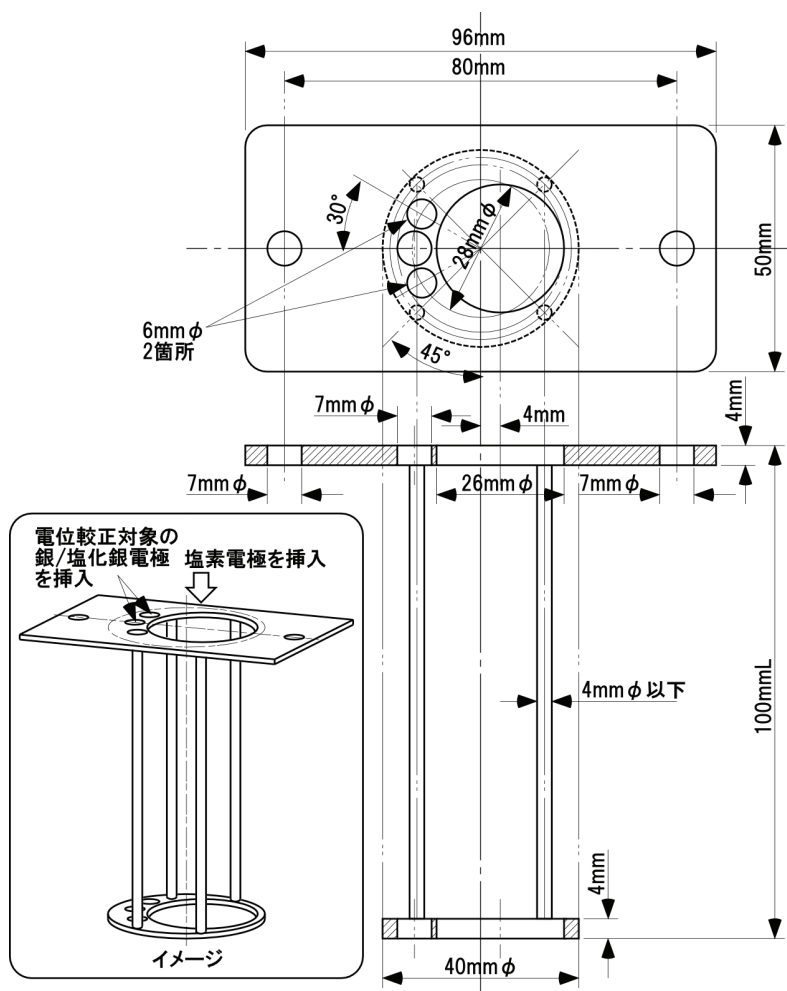


図 2.17 塩素ガス電極等を固定する電極ホルダ

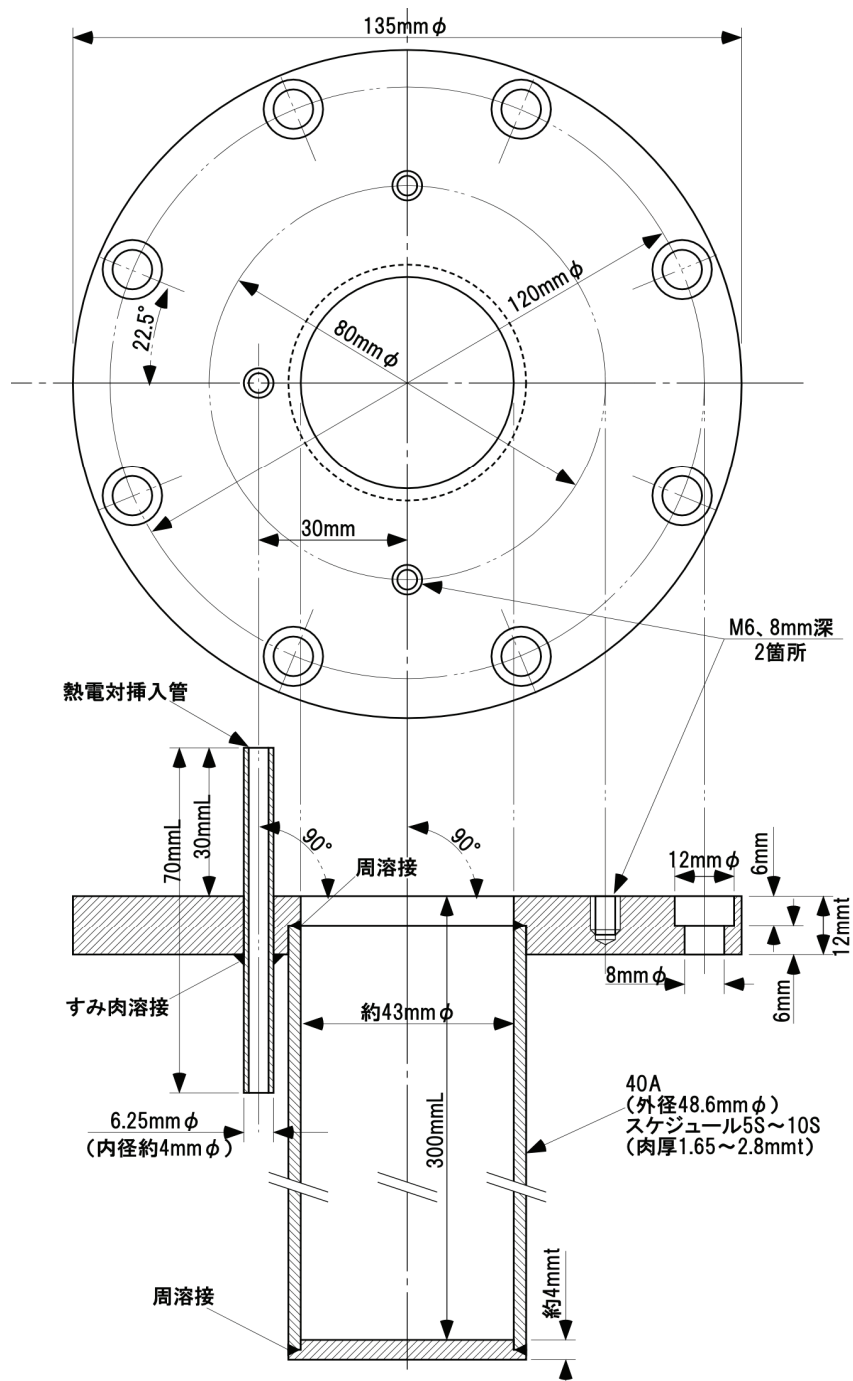


図 2.18 塩素ガス電極による電位較正時用フランジ

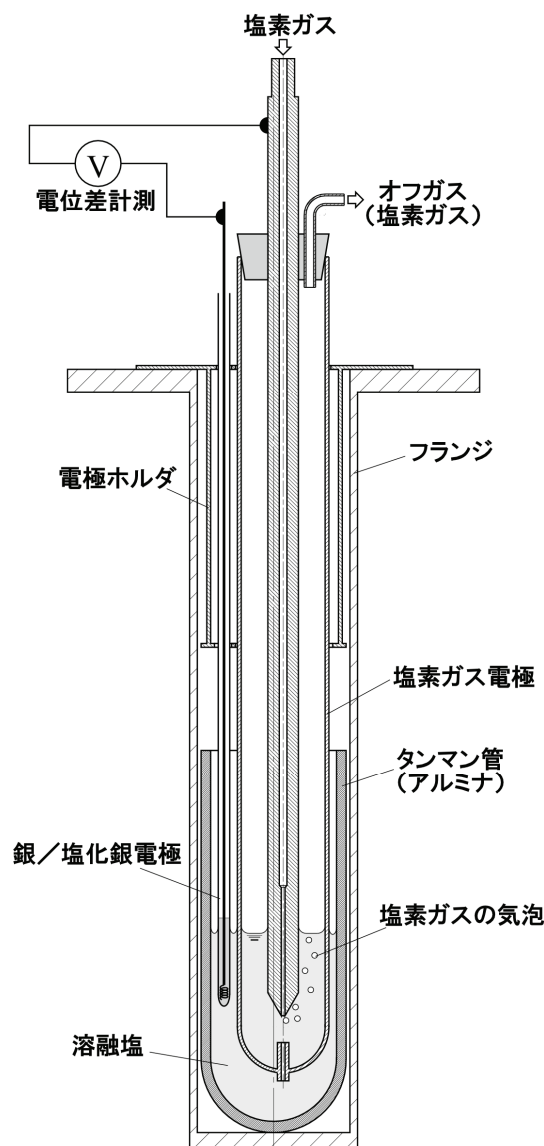


図 2.19 塩素ガス電極による銀/塩化銀電極の電位較正状況

これらの器具類を図 2.19 に示すように組み立て、NaCl-CsCl 共晶塩において塩素ガスを通気し、銀/塩化銀電極と塩素ガス電極との電位差を測定した結果、図 2.20 に示す温度依存性が得られた。なお、実際に較正を行った銀/塩化銀電極は、塩化銀濃度 4.85mol%の電極であり、他の塩化銀濃度の電極電位は、4.85mol%塩化銀の電極を基準に電位差を測定した。

図 2.20 に示すように銀/塩化銀電極の塩化銀濃度が低い条件では、塩化銀濃度のわずかな変化が、塩素ガス電極との電位差に大きな影響を与えることが判明した。また、塩化銀濃度を 10mol%程度に高めた場合、銀/塩化銀電極と塩素ガス電極との電位差の温度依存性が大きくなることが分かった。

以上のことから、本研究では、銀/塩化銀電極に用いる塩化銀濃度を塩素ガ

ス電極で校正を行った 4.85mol% として測定実験を行った。

また、比較として LiCl-KCl 共晶塩中において塩化銀濃度が 1.0mol% の銀／塩化銀電極を用いて、図 2.21 に示す塩素ガス電極との電位差を測定した。図 2.20 に示した NaCl-CsCl 共晶塩中での電位差測定結果と対照させると、銀／塩化銀電極の塩化銀濃度を 0.64～4.85mol% に調整することで、塩素ガス電極電位に対する銀／塩化銀電極電位の温度依存性を小さく抑えられることが分かった。

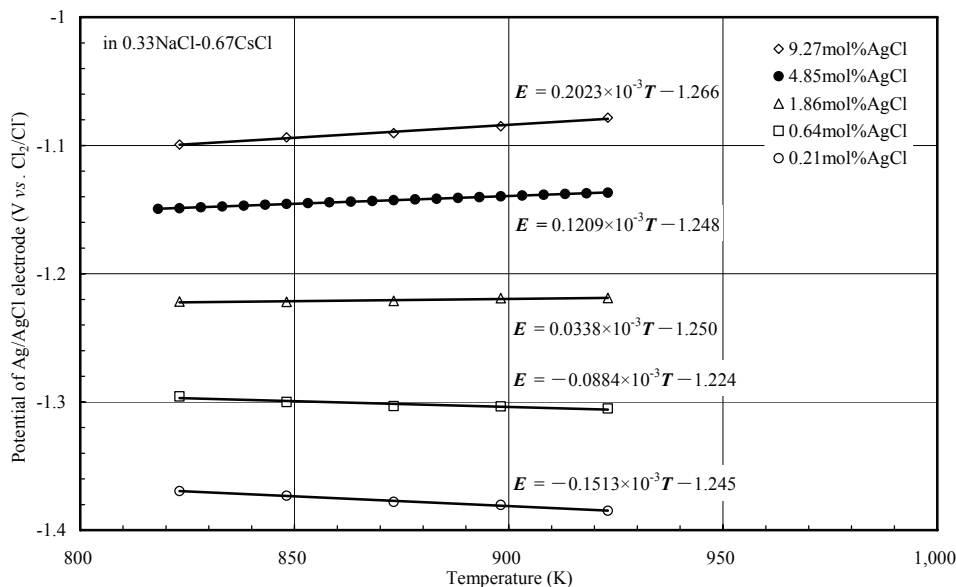


図 2.20 NaCl-CsCl 共晶塩中における塩素ガス電極と銀／塩化銀電極の電位差

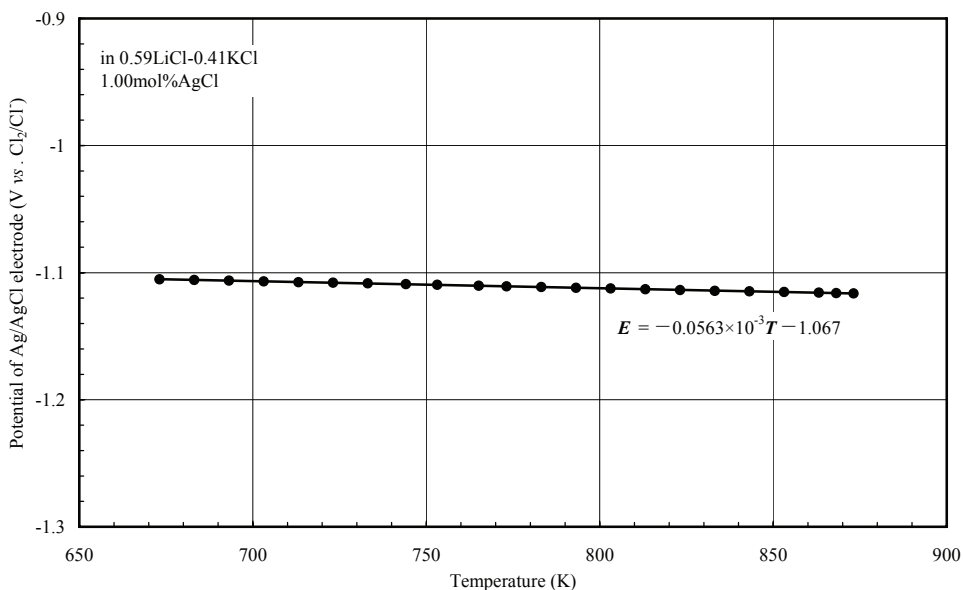


図 2.21 LiCl-KCl 共晶塩中における塩素ガス電極と銀／塩化銀電極の電位差

2.5 電解による塩化物溶融塩中溶存イオンの原子価調整法

塩化物溶融塩中で複数の原子価を取り得る溶存イオンの化学状態を調査する場合、測定対象となる溶存イオンを所定の原子価に調整した後、分光測定及び電気化学測定を行う。

塩化物溶融塩中の溶存イオンの原子価調整法として、一般に酸化還元剤の添加が用いられるが、測定試料へ異物が混入しない状態で原子価を調整することは難しい。溶媒塩中の溶存イオンを電解還元により析出する手法に関する特許文献^{6,7)}はあるが、これらはイオンの原子価調整を目的とするものではない。また、水溶液中の溶存イオンの原子価調整法を記した特許文献⁸⁾があるが、塩化物溶融塩環境は高温であるため適用できない。

そこで、本研究では塩化物溶融塩試料へ異物が混入しない状態で、溶存イオンの原子価を調整する手法として、隔膜を介した電極を用いた電解による原子価調整法⁹⁾を開発した。隔膜には高温状態で導電性を示すパイレックス片閉管又はムライト片閉管等を用い、これら隔膜用片閉管に測定試料と同じ組成の溶媒塩を装荷して電極を収納した。なお、本研究では、図 2.4 に示す内径 13mm φ の分光測定用セル等を用いるため、隔膜用片閉管の外径は 6mm φ 以内に抑えた。図 2.22 に、開発した原子価調整法における電解分光測定セルの状況を示す。

この原子価調整法の電解性能を確認するため、図 2.22 に示すように SmCl_3 及び NaCl-CsCl 共晶塩を装荷した分光測定用セルに電極を挿入し、 650°C の条件で Sm^{3+} から Sm^{2+} への電解還元を行い、図 2.23 に示す吸収スペクトルを測定し

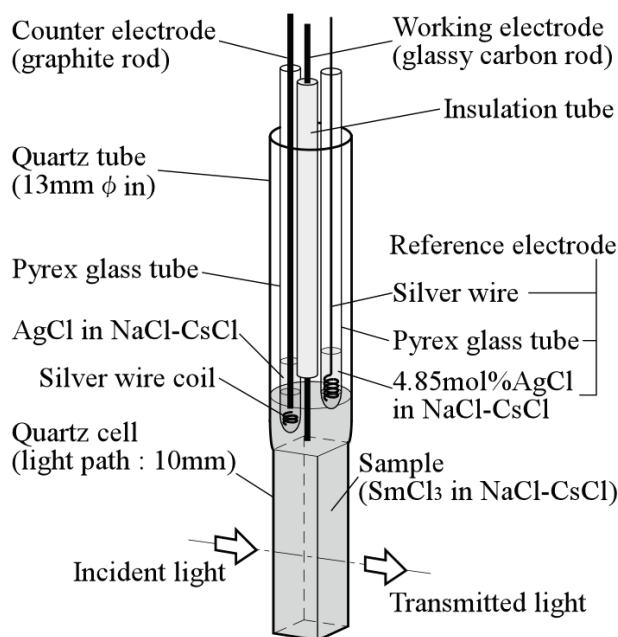


図 2.22 電解分光測定セル

た。図 2.23 のスペクトルは、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 酸化還元電位より卑側の電位を一定時間印加して電解を行い、その後スペクトルを測定する操作を繰り返すことで得られる。これら操作を繰り返すことで、380, 540nm 付近の Sm^{2+} の吸収ピークが増大し、電解による Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元が着実に進むことが観察できる。 Sm^{3+} から Sm^{2+} への電解還元の完了は、電解前後のスペクトルの変化がなくなり安定したことで判断し、図 2.24 に示す Sm^{2+} の吸収スペクトルが得られる。

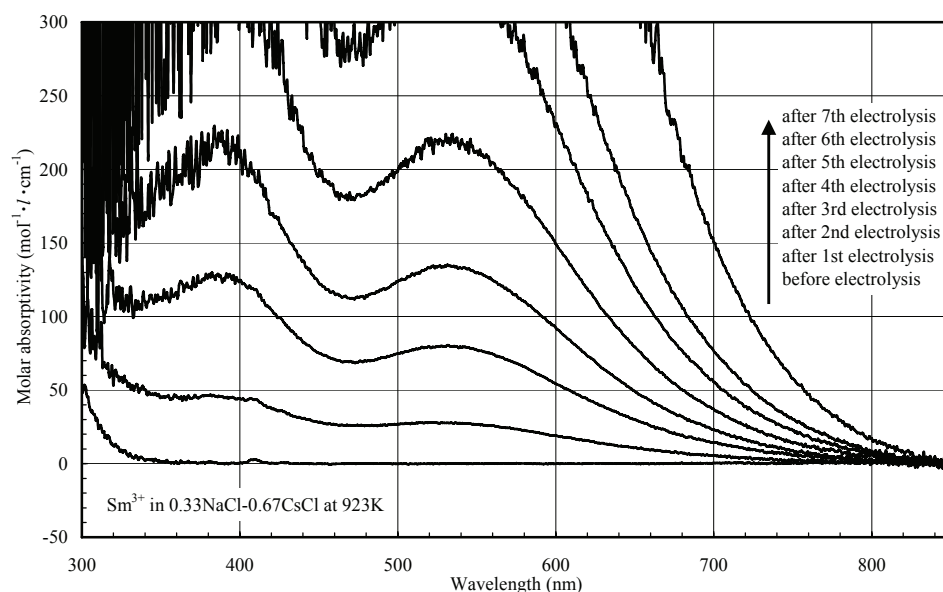


図 2.23 NaCl-CsCl 共晶塩中での電解還元 ($\text{Sm}^{3+} \rightarrow \text{Sm}^{2+}$) 時のスペクトル変化

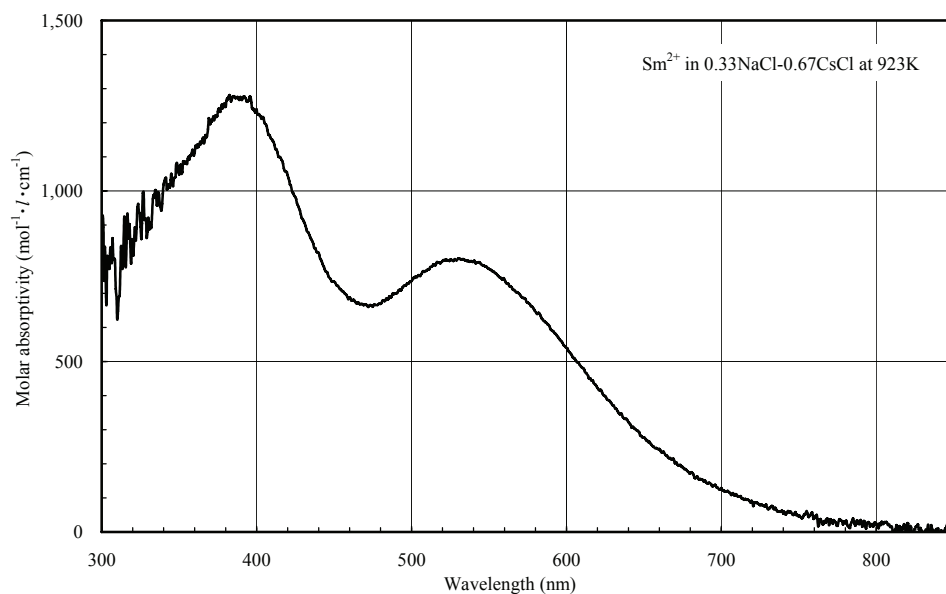


図 2.24 NaCl-CsCl 共晶塩中における Sm^{2+} の吸収スペクトル

2.6 開発した装置及び測定手法のまとめ

本章では、塩化物熔融塩中でのウラン等の電位測定及び吸光分光測定を高い精度及び確度でデータ取得するため、本研究で行った信頼度の高い測定系及び実験系の構築について述べた。本研究により開発した(i)分光測定用セルと吸光測定系、(ii)ガス相雰囲気制御系と雰囲気制御型電解分光セル、(iii)参照極の電位校正手法、(iv)電解による溶存イオンの原子価調整法を用いることで、塩化物熔融塩試料を用いた以下に示す測定実験等の作業が実施できる。

- (1) 分光セル付石英製分光測定用セルを用いて、電気化学測定と分光測定を同時に測定できることから、両者を組み合わせた電解分光測定実験が可能となった。
- (2) 塩素／酸素／アルゴンのガス流量を独立して制御できることから、測定セル内雰囲気のガス組成をパラメータとした分光測定実験が可能となった。
- (3) 上記(2)の条件で、雰囲気制御型電解分光セルに電極をセットし、測定セル内雰囲気のガス組成をパラメータとした電気化学測定実験が可能となった。
- (4) 電解によって溶存イオンの原子価を調整できることから、複数の原子価を取り得るイオンの電解分光測定実験が可能となった。
- (5) この他、塩素／酸素ガスを反応セル内へ直接供給できることから、塩素ガス供給による塩素化溶解実験や酸素ガス供給による酸化物生成実験等が可能となった。

参考文献

- 1) D.M.Gruen, R.L.McBeth, “Oxidation States and Complex, Ions of Uranium in Fused Chlorides and Nitrates,” *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 290 (1959)
- 2) M.V.Smirnov, O.V.Skiba, “Redox potential of U^{3+}/U^{4+} system in molten NaCl-KCl,” *Doklady Akademii Nauk SSSR*, **141** [4], 904 (1961) [in Russian]
- 3) J.J.Roy, L.F.Grantham, D.L.Grimmelt, S.P.Fusselman, C.L.Krueger, T.S.Storvick, T.Inoue, Y.Sakamura, N.Takahashi, “Thermodynamic Properties of U, Np, Pu, and Am in Molten LiCl-KCl Eutectic and Liquid Cadmium,” *J. Electrochem. Soc.*, 143 [3], 2487 (1996)
- 4) O.Shirai, T.Iwai, Y.Suzuki, Y.Sakamura, H.Tanaka, “Electrochemical behavior of actinide ions in LiCl-KCl eutectic melts,” *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 685 (1998)
- 5) M.V.Smirnov, *Electrode Potentials in Molten Chlorides*, NAUKA, Moscow, p.48 (1973) [in Russian]
- 6) 公開特許公報(A), 特開平 11-64577「使用済み燃料の溶融塩電解再処理方法」
- 7) 特許公報(B1), 特許第 2938869 号「放射性廃液の処理方法」
- 8) 公開特許公報(A), 特開平 7-92088「電解酸化還元型吸光光度計」
- 9) 公開特許公報(A), 特開 2005-240071「塩化物溶融塩中の溶存イオンの価数調整方法およびその装置」

第3章 電解分光法による $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の酸化還元特性の研究

酸化物電解法プロセス¹⁾では、NaCl-CsCl 共晶塩 (0.33NaCl-0.67CsCl) 中に溶存させたウラニルイオン、プルトニルイオンを電解により UO_2 , MOX 顆粒として陰極に析出回収する。このため、MOX 顆粒を析出させる電解実験²⁻⁴⁾等が中心に行われてきた。しかし、プロセスで扱う主なイオンがウラニルイオンであることから、溶媒塩中のウラニルイオンに関する特性を把握することが重要となる。

0.33NaCl-0.67CsCl 中のウラニルイオンは、Subramanian ら⁵⁾が示したように、 UO_2^{2+} と UO_2^+ の化学形態があり、ウラニルイオンの酸化還元反応の組合せは、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$, $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ 対の3種類となる。また、これら3つの酸化還元反応は、サイクリックボルタモグラム⁵⁾からも電位領域が近接することが予想される。このため、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$, $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ 対の標準酸化還元電位 (以下、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$, $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$, $E^\circ(\text{UO}_2^+/\text{UO}_2)$) は、Cyclic Voltammetry (CV) 等の動的な手法では正確な値が測定できないと考えられる。中でも、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の値は、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$ と $E^\circ(\text{UO}_2^+/\text{UO}_2)$ の測定値から算出されており⁶⁾、両者の測定値 E° の測定誤差が重なっている。

そこで、本研究では、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を正確に測定するため、2.5節で述べた原子価調整法を用いて、吸収スペクトルから UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比を算出し、ネルンストの式(3-1) (R : 気体定数, F : ファラデー定数, $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 酸化還元反応の場合 $n=1$) を用いて自然電位 E から 0.33NaCl-0.67CsCl, LiCl, RbCl, CsCl 中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めた。

$$E = E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) + (RT/nF) \times \ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]) \quad (3-1)$$

また、濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ を算出するため、 UO_2^{2+} , UO_2^+ のモル吸光係数を、吸収スペクトル測定により求めた。 UO_2^{2+} , UO_2^+ の吸収スペクトルは、LiCl-KCl 共晶塩^{7,8)}では報告されているが、0.33NaCl-0.67CsCl 中では UO_2^{2+} , UO_2^+ 共存条件^{9,10)}のみであり、 UO_2^{2+} , UO_2^+ 単独のスペクトルは報告されていない。特に、 UO_2^+ のスペクトルは報告事例が少ないことから、上記と同様に 2.5節の原子価調整法を用いて LiCl, RbCl, CsCl, LiCl-CsCl 混合塩中の UO_2^+ の吸収スペクトルを求めた。

さらに、第6章のイオン濃度測定で述べる Differential Pulse Voltammetry (DPV)¹¹⁾の電流ピークが $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 付近に現れることから、各種アルカリ塩化物溶融塩中における DPV 測定によるピーク電位 $E_{\text{DPV}}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を測定し、溶媒塩の組成による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性を比較した。

3.1 0.33NaCl-0.67CsCl 中におけるウラニルイオン電解分光測定実験

3.1.1 実験方法

(1) 測定試料

溶媒塩として用いた NaCl-CsCl 共晶塩 (0.33NaCl-0.67CsCl) は、純度 99.99% の AAPL 製試薬であり、測定試料に供した UO_2Cl_2 含有ペレットは、次の手順で調製した。 UO_2 粉末又は顆粒 (純度：99.9%) を U_3O_8 粉末に酸化 (空气中 1,073K で 4 時間) し、この U_3O_8 粉末を 0.33NaCl-0.67CsCl 中に添加して塩素化溶解した後、溶媒塩中の残留 Cl_2 及び O_2 をアルゴンガスパージにより除去した。酸化以外の操作は、全てアルゴンガス雰囲気電気炉付グローブボックス内で行った。 UO_2Cl_2 含有ペレット中のウラニルイオン濃度は 0.102mol/l であった。酸化以外の操作は、2.1 節で示した電気炉付乾燥アルゴンガス雰囲気グローブボックスにおいて実施した。

(2) 測定装置

測定セルは、図3.1に示すように分光セル付石英製分光測定用セルを用い、電極に3mmφグラッシーカーボン作用極、隔膜用パイレックス管でシールドした3mmφグラフアイト対極及び銀/塩化銀参照極を用いた。吸収スペクトルは、自記分光光度計UV-3100PC (株島津製作所) を用いて紫外可視領域の波長範囲を測定し、自然電位はHAG-5001電気化学測定システム (HZ-3000 series, 北斗電工(株)製) を用いた。

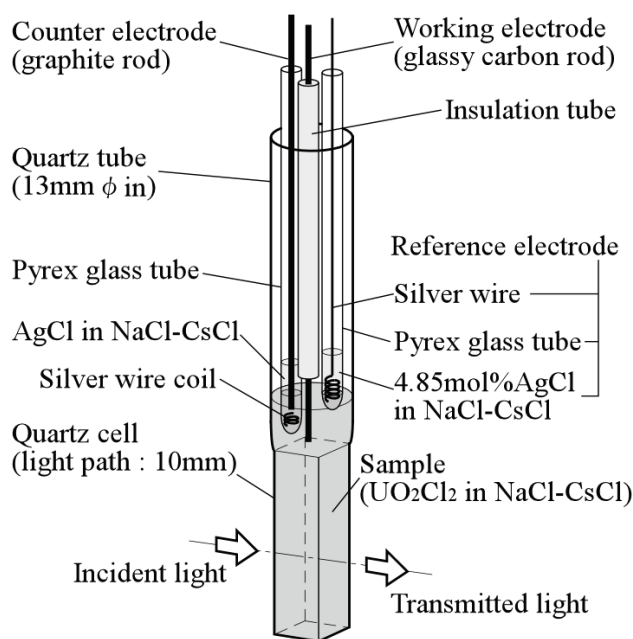


図3.1 電解分光測定セル

(3) 測定手順

約15gの0.33NaCl-0.67CsClを装荷した分光測定用セルを923Kに加熱して、溶媒塩のバックグラウンド吸収スペクトルを測定した。次に UO_2Cl_2 含有ペレットを添加して UO_2^{2+} の吸収スペクトル測定を行った。その後、セルへ図3.1に示す状態に電極をセットし、500～1,000s間隔で電解電位 -1.187V の定電位電解を行い、各電解終了後にグラッシーカーボン作用極の自然電位を測定し、引き続き吸収スペクトル測定を行った。これら操作は、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への電解還元が完了するまで繰り返した。また、823, 873Kの温度条件で上記手順を繰り返し、吸収スペクトル及び自然電位の測定を行った。

3.1.2 実験結果及び考察

(1) 電解還元による吸収スペクトルの変化

電解還元前の初期状態 (UO_2^{2+}) の吸収スペクトル及び UO_2^+ への電解還元が完了した状態の吸収スペクトルを図 3.2 に示す。測定試料の初期ウラニルイオン濃度は、水溶液系で吸光光度法を用いて定量した結果、 0.000985mol/l であった。吸光光度法による定量は、予め溶媒塩である 0.33NaCl-0.67CsCl を添加したウラニル標準試料 (Na_2CO_3 , NaOH , H_2O_2 を含む水溶液) を調製して、ウラニルイオンの 390nm 吸光度検量線を求め、次に分析試料を標準試料の溶媒塩濃度と等しくなるように所定量の Na_2CO_3 , NaOH , H_2O_2 を含む水溶液で溶解希釈して 390nm の吸光度を求め、希釈倍率から分析試料のウラニ

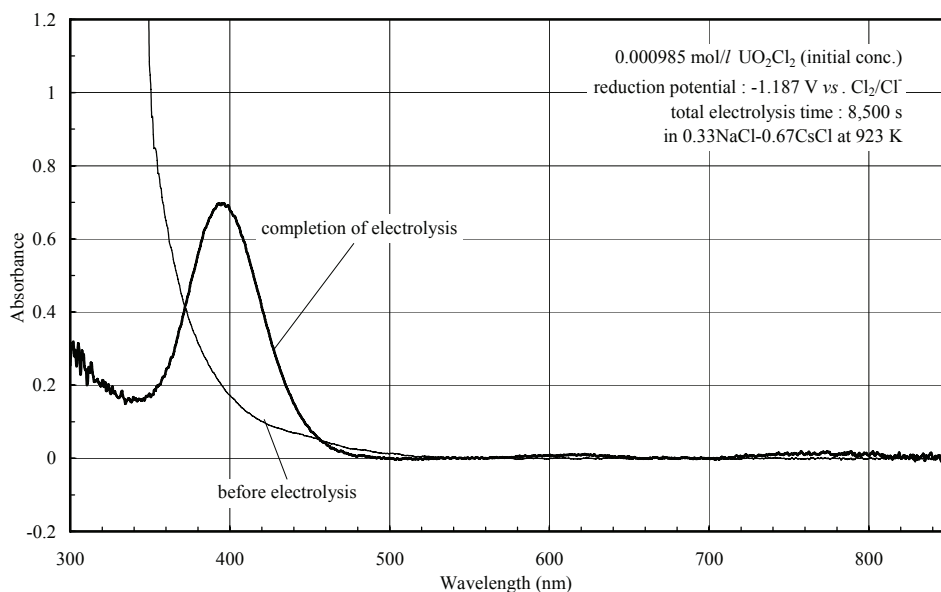


図 3.2 還元前後の 0.33NaCl-0.67CsCl 中のウラニルイオン吸収スペクトル

ルイオン濃度を算出した。電解還元前の吸収スペクトル（図 3.2 中の細線）は、500nm 以下に電荷移動遷移による大きな吸収バンド（charge transfer band）の吸収が現われ、長波長側の領域に特徴的な吸収は観察されなかった。電解還元前のグラッシーカーボン作用極の自然電位は -0.752V であり、この自然電位よりも低い電解電位 -1.187V で電解還元を行った。

電解還元を進めると、図 3.3 に示すように 395nm 付近に大きな吸収バンドが現われ、増大していくことが観察された。この 395nm の吸収ピークの増大とともに、350nm 以下の大きな吸収（電解還元前の UO_2^{2+} の電荷移動遷移による吸収バンド）の減少が観察された。395nm の吸収ピークは、電解時間 4,000s 後に飽和し、6,500s を超えると減少に転じた。これら吸収スペクトルの変化は、今回の電解操作によって初期状態の UO_2^{2+} からの低い原子価へ還元が進み、電解時間 6,500s でほぼ還元が完了したと推定できる。

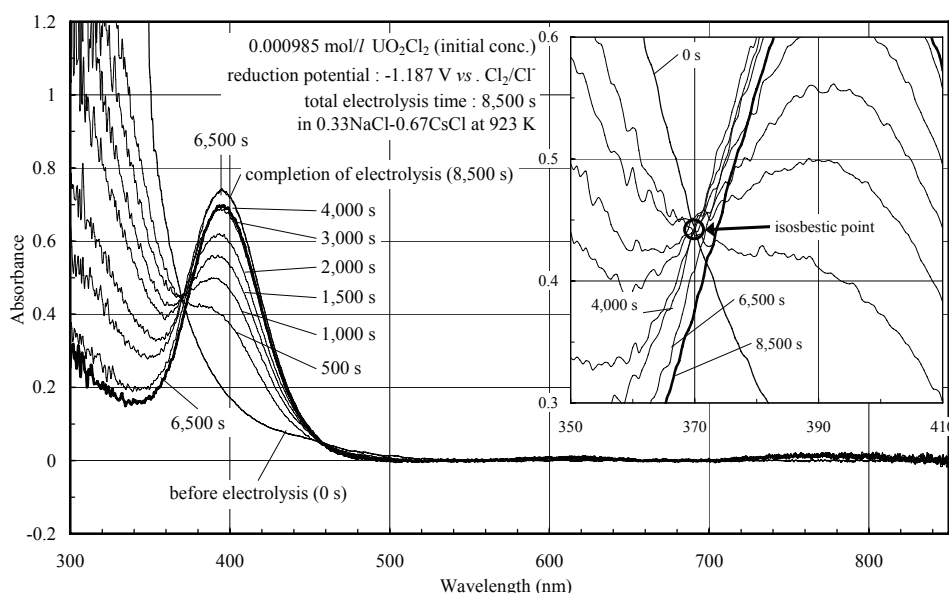


図 3.3 電解還元による 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトルの変化

そこで、電解時間 8,500s で電解操作を終了し、8,500s 後の測定試料の初期ウラニルイオン濃度を水溶液系での吸光光度法により定量した結果、 0.000837mol/l となった。測定試料の電解還元前後におけるウラニルイオン濃度の減少は、電解還元後の作用極表面上に微量の UO_2 が観察されたことから、この作用極への UO_2 析出によるものと考えられる。なお、電解時間 6,500s 後までは、グラッシーカーボン作用極表面は光沢があり、作用極表面への UO_2 析出は観察できなかったことから、電解時間 6,500s 後から UO_2 析出が始まったものと考えられる。また、電解時間 4,000s 後から 6,500s 後においては、

395nm の吸光度は減少もほとんど観察されていない。

これらの観察結果は、電解時間 4,000s 後までに UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元が進み、電解時間 6,500s 後まではこの状態を維持し、電解時間 6,500s 後以降に UO_2^+ の一部が UO_2 析出物へ還元したと考えられる。図 3.3 中の挿入図は、電解時間 4,000 後までに測定した吸収スペクトルの等吸収点 (isosbestic point) を示す。これらのことから、電解時間 4,000s が、初期状態の UO_2^{2+} を UO_2^+ 還元させつつ、 UO_2 析出を回避できる条件と考えられる。つまり、今回の電解還元においては、電解時間 4,000s までの UO_2^{2+} と UO_2^+ との反応を対象に、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 平衡反応が成立している。

Komarov と Nekrasova¹²⁾ は、NaCl, KCl, CsCl 中において UO_2^+ の吸収バンドが 400nm に存在すると報告している。この報告は、今回観察された 395nm の吸収ピークと概ね一致しており、395nm の吸収ピークが UO_2^+ に起因する吸収バンドであることを示唆している。また、今回の測定では 600~800nm に小さな吸収が観察され、Adam らによって観察された LiCl-KCl 共晶塩中の UO_2^+ の吸収⁸⁾ と類似しており、今回測定した吸収ピークが UO_2^+ に起因することを裏付けている。なお、Volkovich らが報告した 450nm と 670nm に存在する U^{4+} の特徴的な吸収⁹⁾ は、今回測定した吸収スペクトルに認められず、電解還元による U^{4+} 生成の可能性は否定でき、470nm に存在する U^{3+} の特徴的な吸収⁹⁾ もないことから、 U^{3+} 生成もまた否定できる。

よって、電解時間 8,500s の電解還元により観察されたスペクトルは、図 3.4 に示すように、0.33NaCl-0.67CsCl 中における純粋な UO_2^+ の吸収スペクトル

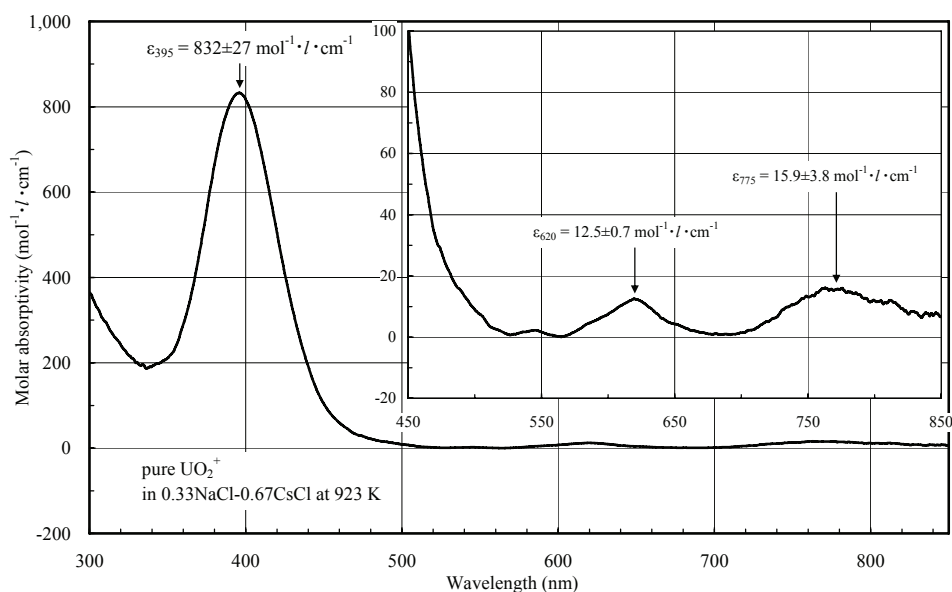


図 3.4 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO_2^+ 吸収スペクトル

であると判断できる。ここで、395nm の吸収バンドは、Khokhryakov が分子軌道計算結果から同定したウラニルタイプの電荷移動遷移（charge-transfer transition） $3\sigma_u \rightarrow \delta_{5u}^{10)}$ と一致すると考えられる。

図 3.5 に示す電解還元前に得られた UO_2^{2+} の吸収スペクトルは、500nm 以下に電荷移動遷移による巨大な吸収と重畳するが、図 3.5 中の挿入図に示すように、450nm に小さな吸収ピークが巨大な吸収のショルダーとして観察できる。これは、Gruen と McBeth が報告した LiCl-KCl 共晶塩中において UO_2^{2+} の吸収が 450nm に存在すること⁷⁾と共通している。

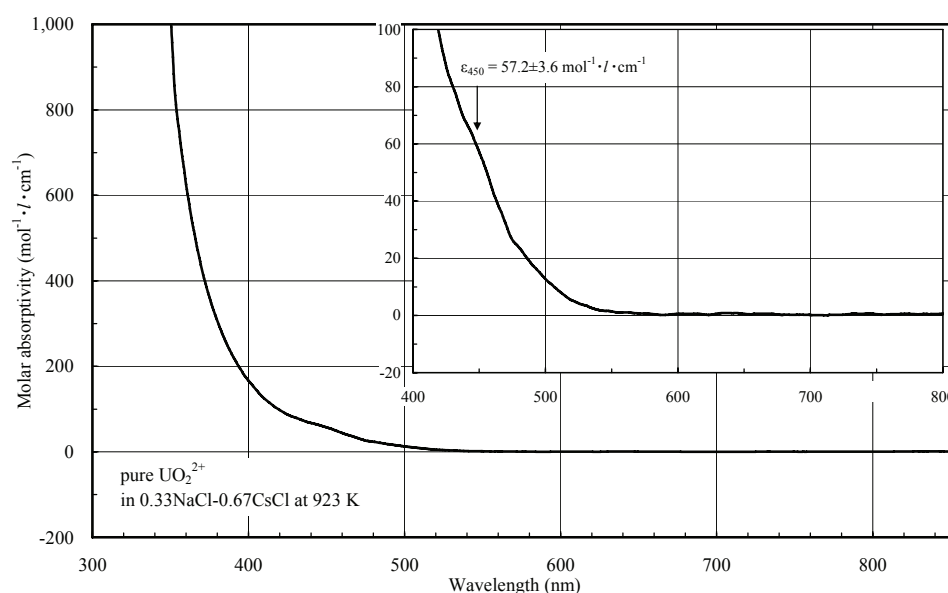


図 3.5 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO_2^{2+} 吸収スペクトル

なお、図 3.4 に示した 600～800nm に現れた UO_2^+ の吸収ピークについて、別途 UO_2^{2+} 濃度が高い条件で電解還元を行い、図 3.6 に示す近赤外領域までの吸収スペクトルを測定した。その結果、Adam らが観察した LiCl-KCl 共晶塩中の UO_2^+ の吸収⁸⁾と同様、近赤外領域に UO_2^+ による吸収を確認した。 UO_2^{2+} による吸収（図 3.6 中の細線）は、近赤外領域においても観察されなかった。

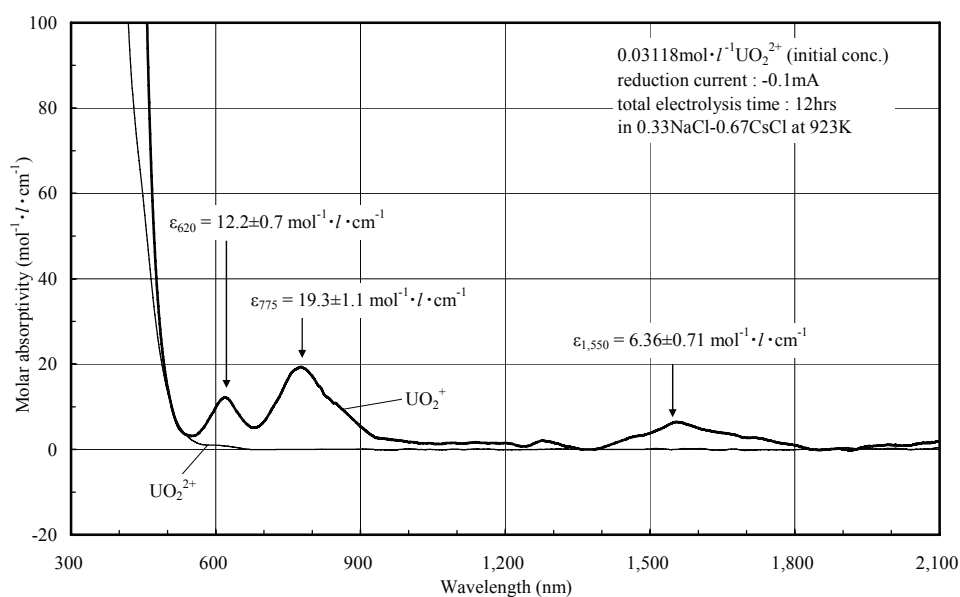


図 3.6 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} , UO_2^+ 可視近赤外吸収スペクトル

さらに, 823, 873K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO_2^{2+} 及び UO_2^+ の吸収スペクトルを測定したところ, 図 3.7(a), (b) に示すように, 図 3.4 の 923K における UO_2^+ の巨大な吸収ピークと同様, UO_2^+ の巨大な吸収ピークが 395nm に観察でき, 図 3.5 の 923K における UO_2^{2+} の小さな吸収ピークと同様, 450nm 付近に巨大な吸収のショルダーとして UO_2^{2+} の小さな吸収が確認できる。

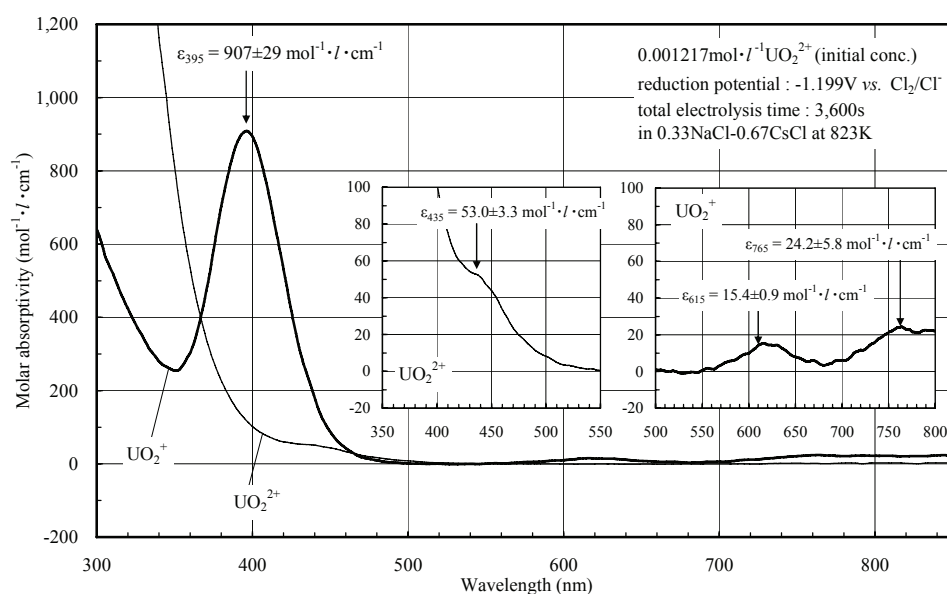


図 3.7(a) 823K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

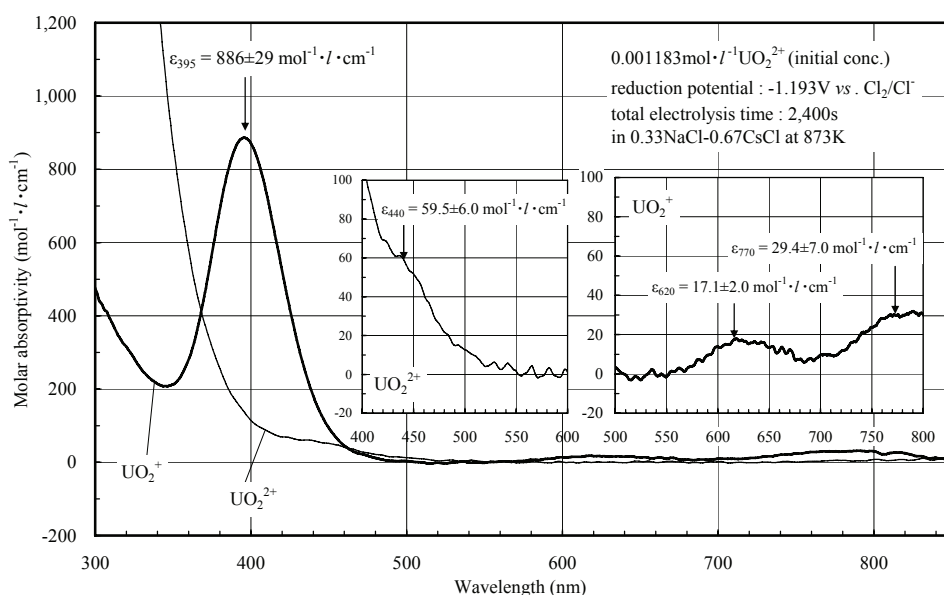


図 3.7(b) 873K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

(2) 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO_2^+ による 395nm のモル吸光係数

923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中において UO_2^+ による 395nm の吸収バンドのモル吸光係数は、測定した吸光度及び測定試料中のウラニルイオン濃度から、図 3.4 に示したように $832 \pm 27 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ と算出できる。また、823, 873K での 395nm の吸収バンドのモル吸光係数は、それぞれ 907 ± 29 , $886 \pm 29 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ と算出でき、温度が低いほどモル吸光係数が高くなる傾向を示した。これらモル吸光係数の計算では、測定試料の密度を 823, 873, 923K の純粋な 0.33NaCl-0.67CsCl の容積測定で得られた 2.58, 2.52, 2.47 g/cm^3 を代用した。同様に、923K で測定された図 3.6 に示した 620, 775, 1,550nm の小さな吸収についてモル吸光係数を計算した結果、それぞれ 12.2 ± 0.7 , 19.3 ± 1.1 , $6.36 \pm 0.71 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ となった。

このことから、923K での電解還元による吸収スペクトルの変化を示した図 3.3 において、395nm の吸収ピークは UO_2^+ の溶存量を示しており、395nm の吸光度とモル吸光係数を用いることによって、 UO_2^+ 濃度を決定することができる。対照的に UO_2^{2+} の濃度は、 UO_2^+ 共存条件でも影響を受けない 350nm 以下の波長領域での電荷移動遷移の吸収バンドにより決定することができる。

同様に、図 3.8(a), (b) に示す 823, 873K での吸収スペクトルの変化からも、395nm の吸光度とモル吸光係数を用いて、 UO_2^+ 濃度を決定することができる。

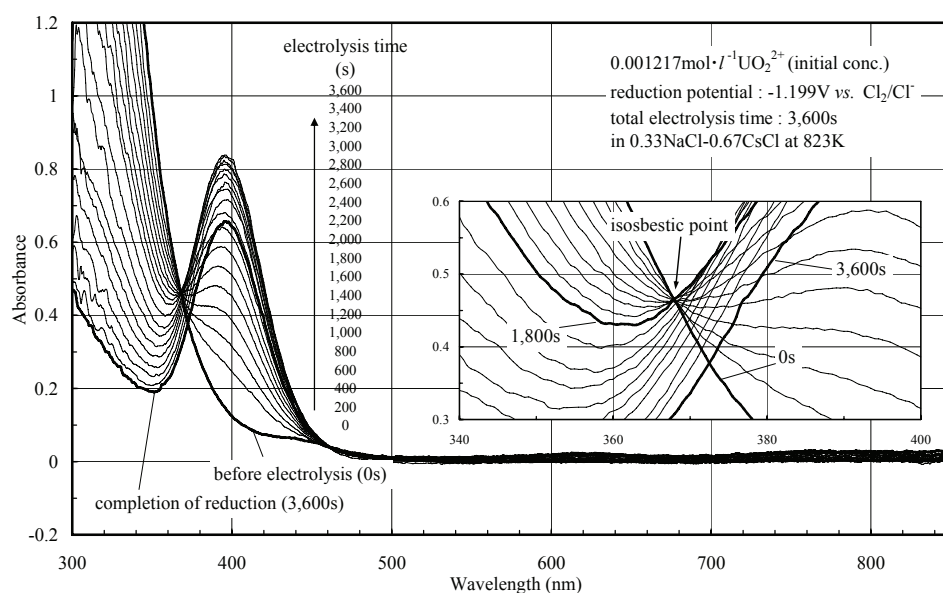


図 3.8(a) 電解還元による 823K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトル変化

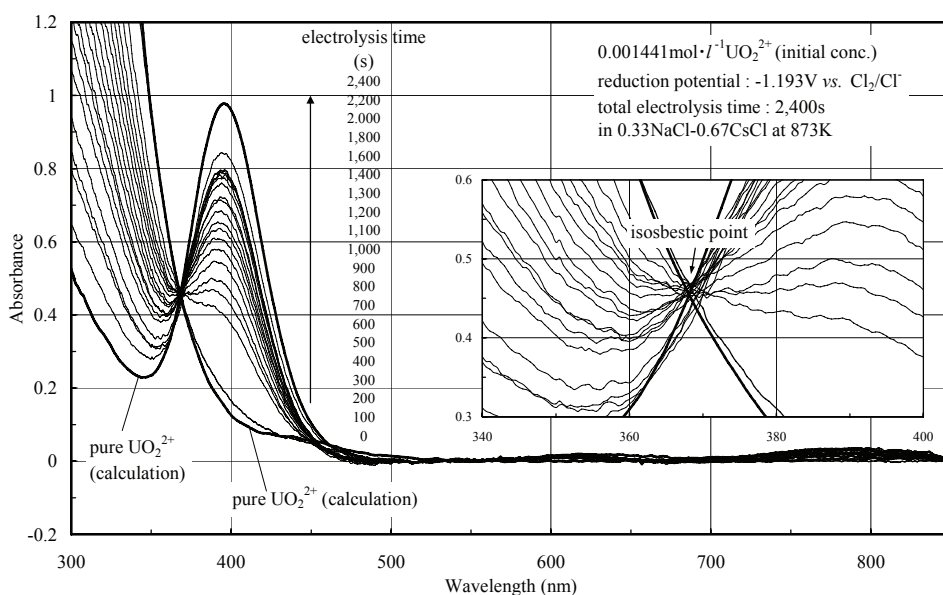


図 3.8(b) 電解還元による 873K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトル変化

(3) 0.33NaCl-0.67CsCl中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 標準酸化還元電位

図3.9に、923Kでの各電解還元後に測定した作用極の自然電位 E と、 UO_2^{2+} と UO_2^{+} の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^{+}]$ との関係を示す。 UO_2^{+} 濃度は395nmの吸光度から、 UO_2^{2+} 濃度は350nmの吸光度から、上記(2)で述べたモル吸光係数を用いて決定した。測定した自然電位 E は、ネルンストの式(3-1)から、 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^{+}]$ 濃度比と $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+})$ で決定される。図3.9は、自然電位 E と対数濃度比

$\ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+])$ との関係が良好な直線関係であり、当該測定実験はネルンストの式(3-1)を満足する。図3.9に示した最小二乗法による近似線の傾きは12.66となり、 $n=1$ （1電子反応）の式(3-1)の理論値から求まる傾き12.57と一致する。このことから、この酸化還元反応は UO_2^{2+} から UO_2^+ への1電子還元反応と確認できる。よって、図3.9に示す $\ln([\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+])=0$ の自然電位 E の値から923Kにおける $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.903 \pm 0.007 \text{V}$ が得られる。

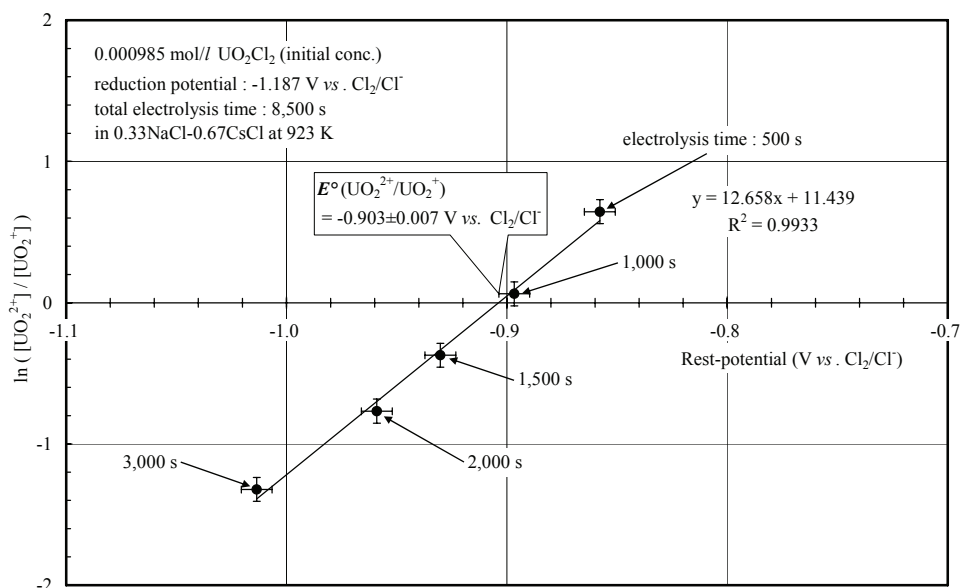


図 3.9 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係

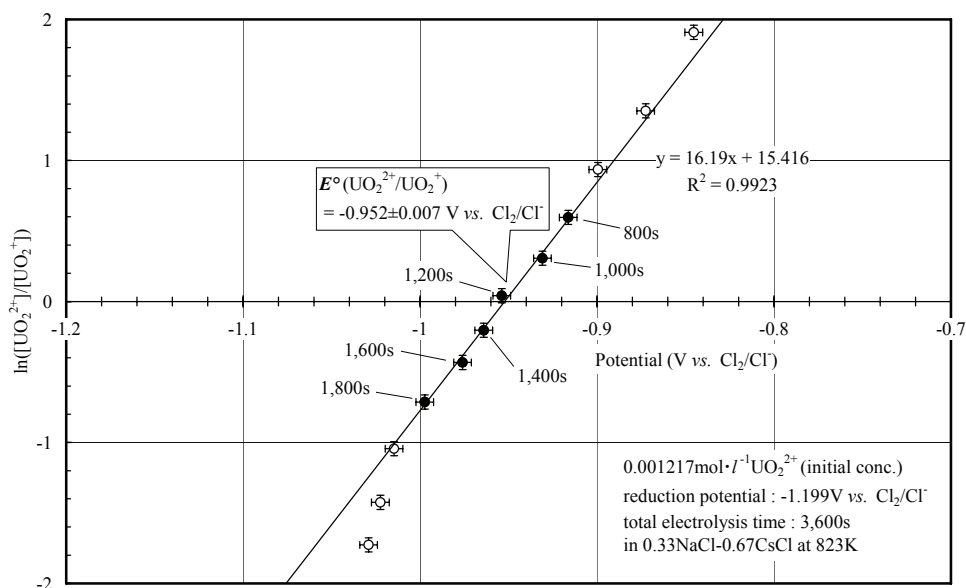


図 3.10(a) 823K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係

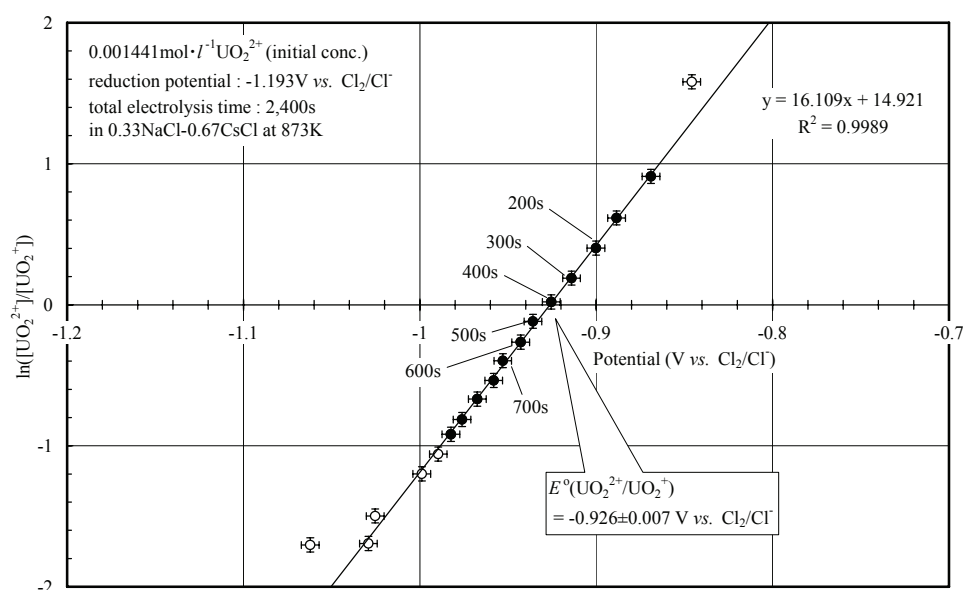


図 3.10(b) 873K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係

同様に、823, 873K の自然電位 E と UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ との関係 (図 3.10(a), (b)) から、823, 873K における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が -0.952 ± 0.007 , $-0.926 \pm 0.007\text{V}$ と求まる。

図3.11に、CsCl, KCl, RbClにおける $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性の式⁶⁾ (表 3.1) から算出した値 (図3.11中の破線) 及び今回の実験で得られた値 (図3.11 中の太線) を示す。また、今回の測定により得られた0.33NaCl-0.67CsCl中の

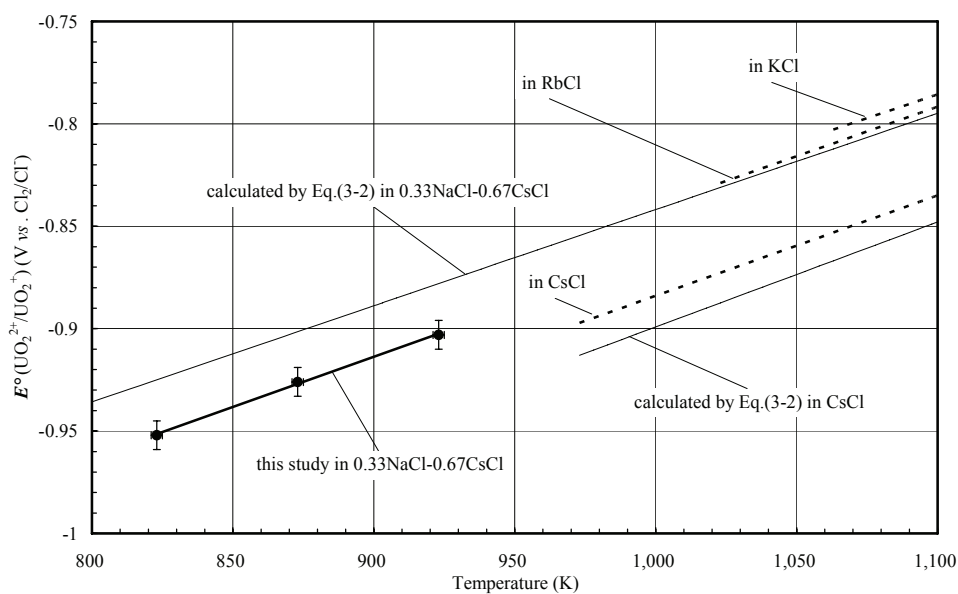


図 3.11 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性

3点の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ から最小二乗法により求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の実験式を表3.1中に示す。

表 3.1 アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の比較

	$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) \text{ (V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-)$	$T \text{ (K)}$	
0.33NaCl-0.67CsCl	$-1.355 + 4.90 \times 10^{-4}T$	823~923	this study
CsCl	$-1.374 + 4.90 \times 10^{-4}T$	973~1,123	ref.6)
RbCl	$-1.323 + 4.83 \times 10^{-4}T$	1,023~1,143	
KCl	$-1.295 + 4.63 \times 10^{-4}T$	1,063~1,223	
0.6LiCl-0.4KCl	$-0.886 + 2.88 \times 10^{-4}T$	823~923	

$$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -2.07 + 1.10/r_{\text{Me}^+} + (7.93 - 4.69/r_{\text{Me}^+}) \times 10^{-4}T \quad (3-2)$$

図3.11中の細線は、NekrasovaとKomarovが示したアルカリ塩化物溶融塩における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 計算式(3-2)⁶⁾を用いて算出した0.33NaCl-0.67CsCl, CsClにおける値を示す。この式(3-2)は、溶媒塩の平均アルカリイオン半径 $r_{\text{Me}^+}(\text{\AA})$ と温度 T の関数として示されている。923Kの0.33NaCl-0.67CsClにおける $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を式(3-2)で計算すると、0.33NaCl-0.67CsClの平均アルカリイオン半径1.45 \AA から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.878\text{V}$ となり、今回の測定値よりも25mV高い。また、973KのCsClにおける $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を式(3-2)で算出すると、CsClのイオン半径1.67 \AA ¹³⁾から -0.913V となり、表3.1から得られる値よりも17mV低い。これらのことから、平均アルカリイオン半径と温度から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を算出する式(3-2)は、概略計算に有効と考えられる。

溶媒塩の組成による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を比較すると、図3.11に示すようにKCl, RbCl, 0.33NaCl-0.67CsCl, CsClの順に低い電位を示す傾向が見られ、今回測定した0.33NaCl-0.67CsClの $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は、表3.1から算出されるCsClの $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ よりも若干高くなる傾向があり、CsClにNaClを混合することによって $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が上昇することを示している。式(3-2)の計算式からも、アルカリイオン半径が大きくなるほど $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は低くなることから、CsClにNaClを混合する効果は、イオン半径を小さくして(NaClの陽イオン半径：1.02 \AA ¹³⁾)、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を高めることとなる。言い換えれば、溶媒塩のアルカリイオン半径を大きくすれば、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は低くなり、溶媒塩中のウラニルイオンがより安定する。この効果は、ウラニルイオンの酸化還元反応を制御する重要な因子と考えられ、酸化物電解法プロセスの溶媒塩組成にCsClが含まれている理由の一つであると推定できる。

ただし、アルカリイオン半径から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を比較した場合、図3.11

に示したように、平均アルカリイオン半径 1.45\AA の $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ よりもイオン半径 1.52\AA ¹³⁾の RbCl の方が、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が高くなった。このことから、アルカリイオン半径を $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の評価指標にするには、多様な組成のアルカリ塩化物混合塩を用いて、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を評価する必要がある。

3.1.3 まとめ

本節では、酸化物電解法プロセスの溶媒塩 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ を対象に、 UO_2^{2+} と UO_2^+ の割合を電解により調整しながら、吸収スペクトルを測定する電解分光測定の結果を基に、検討を行った。その結果、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への電解還元後の吸収スペクトルに、波長 395nm の UO_2^+ による顕著な吸収バンドが現れることを確認した。また、吸収スペクトルから求めた UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ 及び自然電位の関係から、 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中での $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 反応の標準酸化還元電位の温度依存性の式を導出した。

3.2 LiCl, RbCl, CsCl等中におけるウラニルイオン電解分光測定実験

アルカリ塩化物熔融塩の組成による $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の酸化還元特性の相違を確認するため、LiCl, RbCl, CsCl及びLiCl-CsCl混合塩中におけるウラニルイオン電解分光測定実験を行った。

3.2.1 LiCl中におけるウラニル電解分光測定実験

純度99.99%のAAPL製試薬のLiClを用いて、前述3.1.1(1)の手順で調製した UO_2Cl_2 含有LiClペレットを973Kに熔融したLiClへ添加して実験に行った。

LiCl中へ UO_2Cl_2 含有LiClペレットを添加した時点で、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元反応がわずかに認められたため、 UO_2^{2+} 吸収スペクトル測定前に塩素ガスを通気してから UO_2^{2+} 吸収スペクトルを測定した。また、 UO_2^+ 吸収スペクトルは、前述3.1.1(3)と同様な電解還元を繰り返し行い、吸収スペクトル形状の安定を確認した時点のスペクトルを UO_2^+ 吸収スペクトルとして記録した。図3.12(a)に測定した973KでのLiCl中の UO_2^{2+} 、 UO_2^+ 吸収スペクトルを示す。ここで、 UO_2^{2+} の吸光係数は、添加したペレット中の UO_2Cl_2 濃度、添加ペレット量と熔融LiCl密度¹⁴⁾を基に測定試料中の UO_2^{2+} 濃度を求め、この UO_2^{2+} 濃度と測定スペクトルの吸光度から算出した。また、 UO_2^+ の吸光係数は、スペクトル測定後に塩素ガスを通気して UO_2^{2+} へ酸化し、その際の吸光度と UO_2^{2+} モル吸光係数から算出した。

973KでのLiCl中の UO_2^+ 吸収スペクトルは図3.12(a)の太線で示す吸収ピークが364nmに現れ、図3.4の0.33NaCl-0.67CsCl中での395nmの吸収ピークと比較して、高エネルギー（短波長）側にシフトすることが分かった。

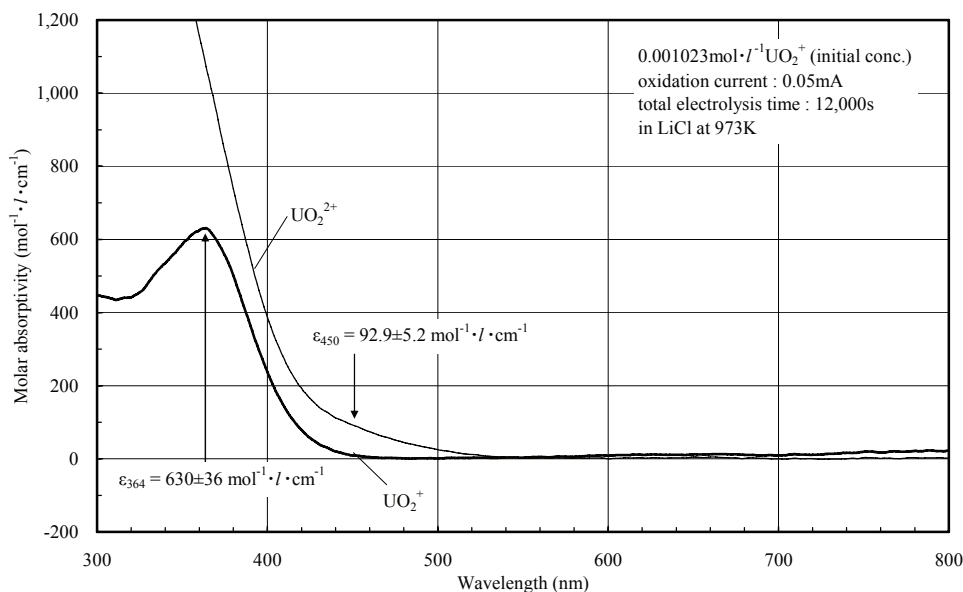


図 3.12(a) 973K, LiCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

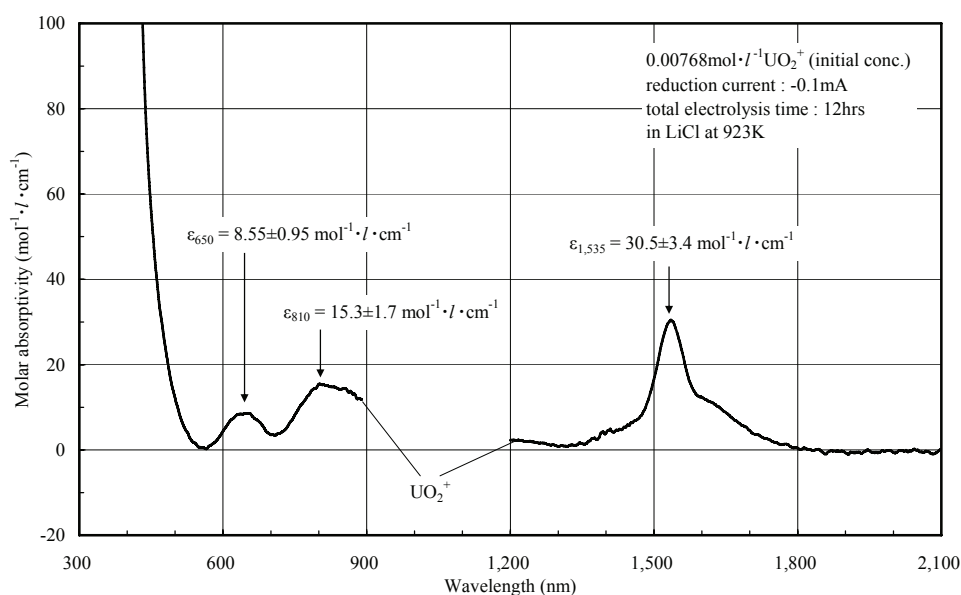


図 3.12(b) 973K, LiCl 中における UO_2^+ 可視近赤外吸収スペクトル

また、0.33NaCl-0.67CsCl中の600～800nm及び近赤外領域で観察された UO_2^+ による吸収をLiCl中でも確認するため、 UO_2Cl_2 濃度が高い条件で上記と同じ手順で吸収スペクトルを測定した。その結果、図3.12(b)に示すように UO_2^+ による吸収が600～800nm及び近赤外領域に観察された。 UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、図3.12(a)の細線で示すように、0.33NaCl-0.67CsCl中と同様な吸収が観察された。

次に、吸収スペクトルと作用極の自然電位からLiCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求め

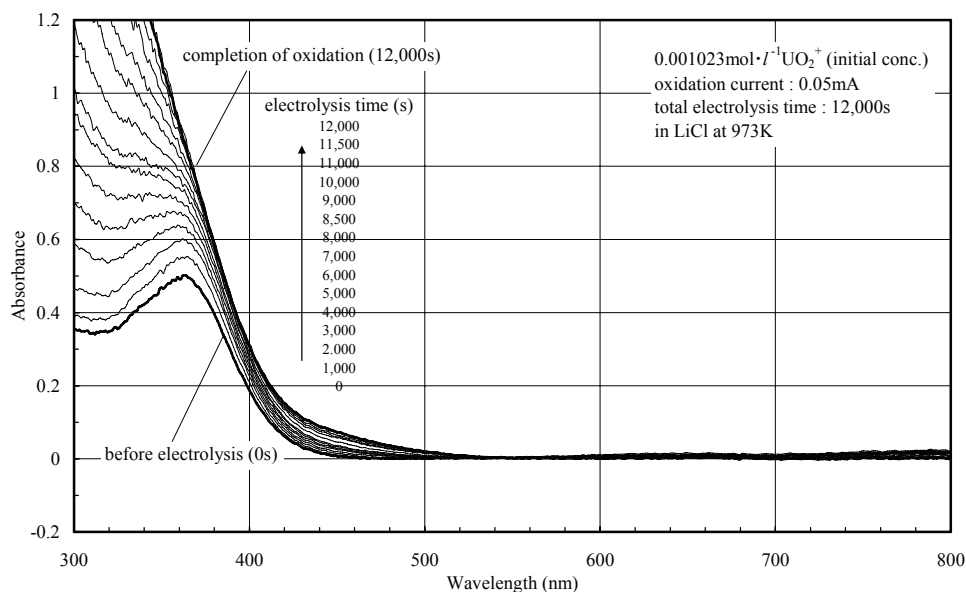


図 3.12(c) 電解酸化による 973K, LiCl 中の UO_2^+ 吸収スペクトル変化

るため、予め電解還元により UO_2^+ に調製した測定試料を用いて、0.05mAで定電流電解による酸化を繰り返しながら、自然電位と図3.12(c)に示す吸収スペクトルを測定した。

これらスペクトルと図3.12(a)に示したモル吸光係数から UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ を算出し、図3.12(d)に示す自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係をまとめ、ネルンストの式(3-1)を用いて973KでのLiCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.573 \pm 0.010\text{V}$ を求めた。NekrasovaとKomarovが示した $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 計算式(3-2)⁵⁾では、LiClの陽イオン半径を 0.76\AA ¹³⁾ とすると -0.451V となり、今回の値と100mV以上もの差が認められた。

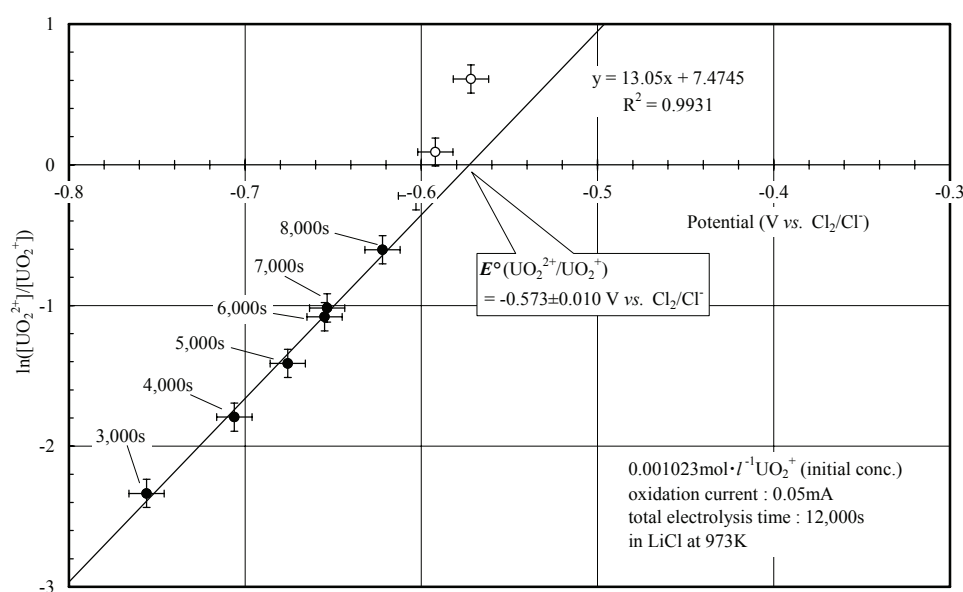


図 3.12(d) 973K, LiCl 中での自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係

3.2.2 RbCl中におけるウラン電解分光測定実験

純度99.5%のAAPL製試薬のRbClを用いて、上記LiClの場合と同様に調製した UO_2Cl_2 含有RbClペレットを、1,023Kに加熱溶融したRbClへ添加して測定実験に供した。

RbCl中での UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、塩素ガスを通気してから UO_2^{2+} 吸収スペクトルを測定し、 UO_2^+ 吸収スペクトルは、電解還元を繰り返し、スペクトル形状が安定後、 UO_2^+ 吸収スペクトルを記録した。図3.13(a)に測定した1,023KでのRbCl中の UO_2^{2+} , UO_2^+ 吸収スペクトルを示す。ここで、 UO_2^{2+} の吸光係数は、ペレットの UO_2Cl_2 濃度、添加量と溶融RbCl密度¹⁴⁾を基に試料中の UO_2^{2+} 濃度を求め、この濃度と吸光度から算出した。また、 UO_2^+ の吸光係数は、スペクトル測

定後に塩素ガスで UO_2^{2+} へ酸化し、吸光度と UO_2^{2+} モル吸光係数から算出した。

1,023KでのRbCl中の UO_2^+ 吸収スペクトルは、図3.13(a)の太線で示すように吸収ピークが397nmに現れ、0.33NaCl-0.67CsCl中での395nmの吸収ピーク（図3.4）とほぼ同じ波長であった。 UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、図3.13(a)の細線で示すように、0.33NaCl-0.67CsCl中（図3.5）と同様な吸収が観察された。

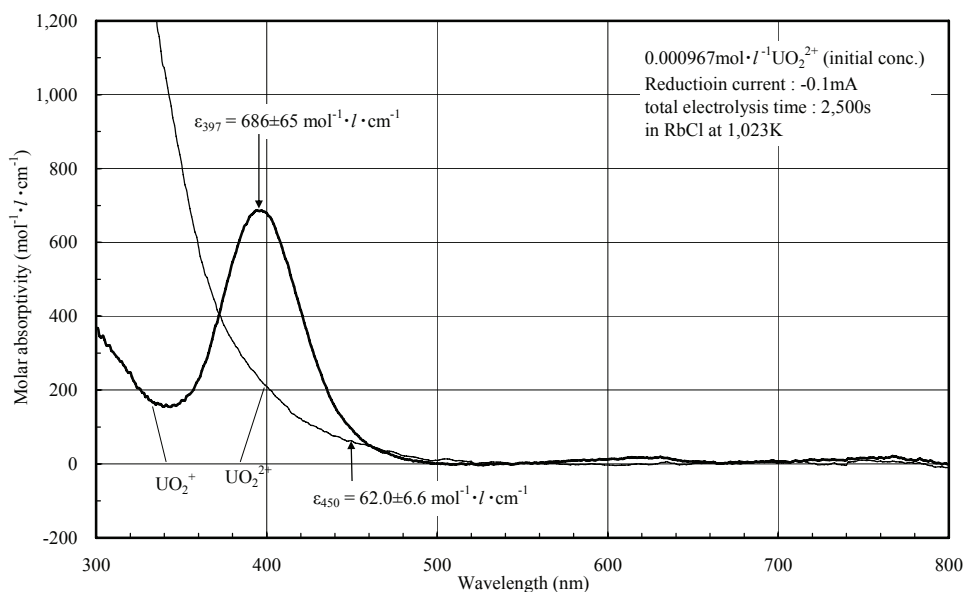


図 3.13(a) 1,023K, RbCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

次に、吸収スペクトルと作用極の自然電位からRbCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるため、 UO_2^{2+} を含む測定試料を用いて、 -0.1mA で定電流電解による還元を繰り返しながら、自然電位と図3.13(b)に示す吸収スペクトルを測定した。これらスペクトルと図3.13(a)に示したモル吸光係数から UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ を算出し、図3.13(c)に示す自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係から、ネルンストの式(3-1)を用いて1,023KでのRbCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.843 \pm 0.010\text{V}$ を求めた。

NekrasovaとKomarovが示した式(3-2)⁶⁾では、RbClの陽イオン半径を $1.52\text{\AA}^{13)}$ とすると -0.851V となり、また表3.1に示したRbCl中の式⁶⁾では -0.827V となり、今回の値は両者と概ね一致していた。

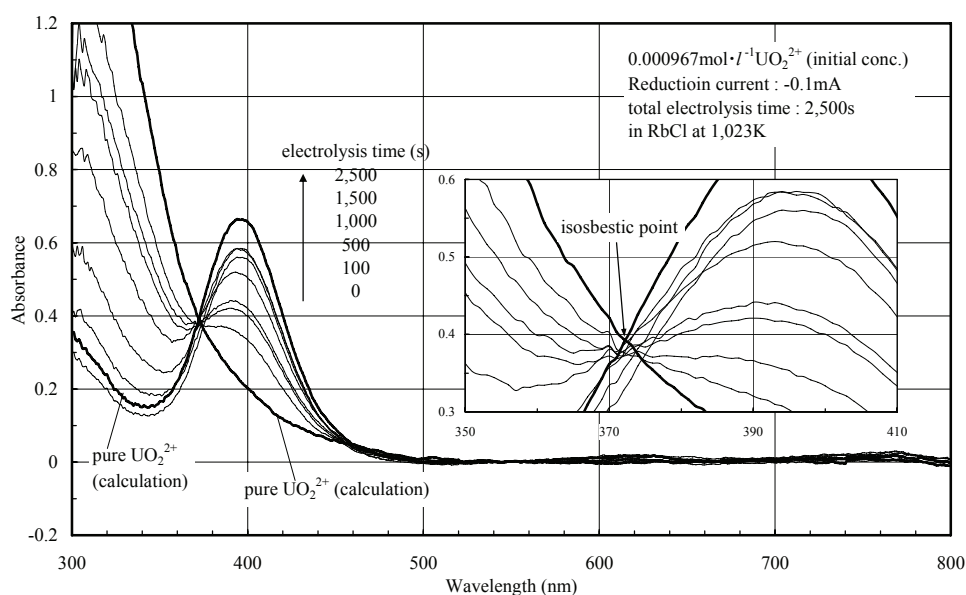


図 3.13(b) 電解還元による 1,023K, RbCl 中の UO_2^{2+} 吸収スペクトル変化

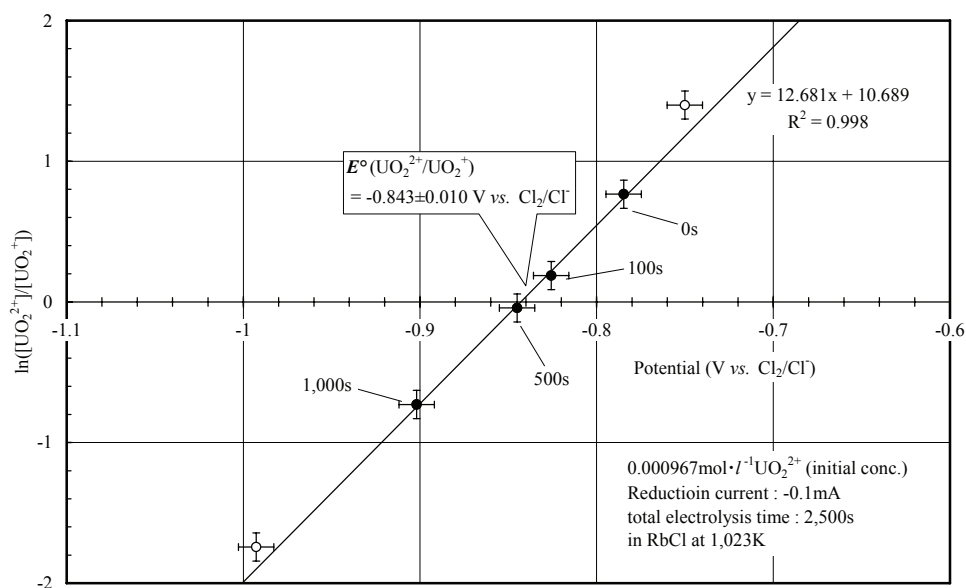


図 3.13(c) 1,023K, RbCl 中での自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 濃度比の関係

3.2.3 CsCl中におけるウラニル電解分光測定実験

純度99.99%のAAPL製試薬のCsClを用いて、前述と同様に調製した UO_2Cl_2 含有CsClペレットを、973Kに加熱溶融したCsClへ添加して測定実験に供した。

CsCl中での UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、塩素ガス通気後に UO_2^{2+} 吸収スペクトルを測定し、 UO_2^{+} 吸収スペクトルは、電解還元を繰り返し、スペクトル形状が安

定後、 UO_2^+ 吸収スペクトルを記録した。

図3.14(a)に、測定した973KでのCsCl中の UO_2^{2+} 、 UO_2^+ 吸収スペクトルを示す。ここで、 UO_2^{2+} の吸光係数は、前述と同様にペレット UO_2Cl_2 濃度、添加量と熔融CsCl密度¹⁴⁾から試料中の UO_2^{2+} 濃度を求め、この濃度と吸光度から算出した。また、 UO_2^+ の吸光係数はスペクトル測定後に塩素ガスで UO_2^{2+} へ酸化し、吸光度と UO_2^{2+} モル吸光係数から算出した。

973KでのCsCl中の UO_2^+ 吸収スペクトルは、図3.14(a)の太線で示す吸収ピークが400nmに現れ、0.33NaCl-0.67CsCl中での395nmの吸収ピーク（図3.4）よりも低エネルギー（長波長）側にシフトすることが分かった。また、0.33NaCl-0.67CsCl中の600～800nm及び近赤外領域で観察された UO_2^+ による吸収と同様、図3.14(a)の挿入図に示すように UO_2^+ による吸収が600～800nm及び近赤外領域に観察された。 UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、図3.14(a)の細線で示すように、0.33NaCl-0.67CsCl中（図3.5）と同様な吸収が観察された。

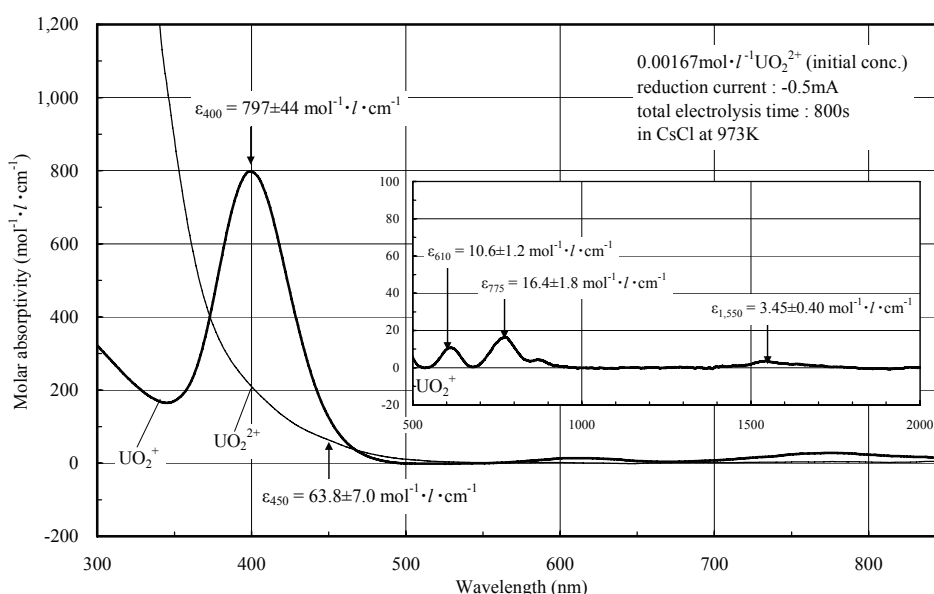


図 3.14(a) 973K, CsCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

次に、吸収スペクトルと作用極の自然電位からCsCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるため、 UO_2^{2+} を含む測定試料を用いて、 -0.5mA で定電流電解による還元を繰り返しながら、自然電位と図3.13(b)に示す吸収スペクトルを測定した。これらスペクトルと図3.13(a)に示したモル吸光係数から UO_2^{2+} と UO_2^+ の濃度比 $[\text{UO}_2^{2+}]/[\text{UO}_2^+]$ を算出し、図3.13(c)に示す自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係をまとめ、ネルンストの式(3-1)を用いて973KでのCsCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = -0.918 \pm 0.010\text{V}$ を求めた。

NekrasovaとKomarovが示した $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 計算式(3-2)⁶⁾では、CsClのイオン半径を 1.67\AA ¹³⁾とすると -0.897V となり、また表3.1に示すCsCl中の温度依存性の式⁶⁾では -0.813V となり、今回の値は両者と概ね一致していた。

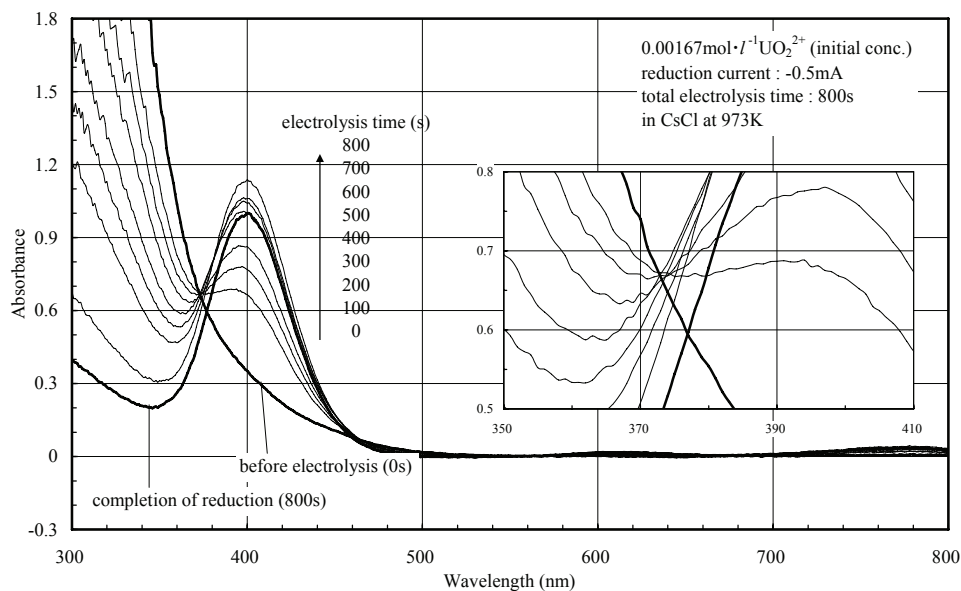


図 3.14(b) 電解還元による 973K, CsCl 中の UO_2^{2+} 吸収スペクトル変化

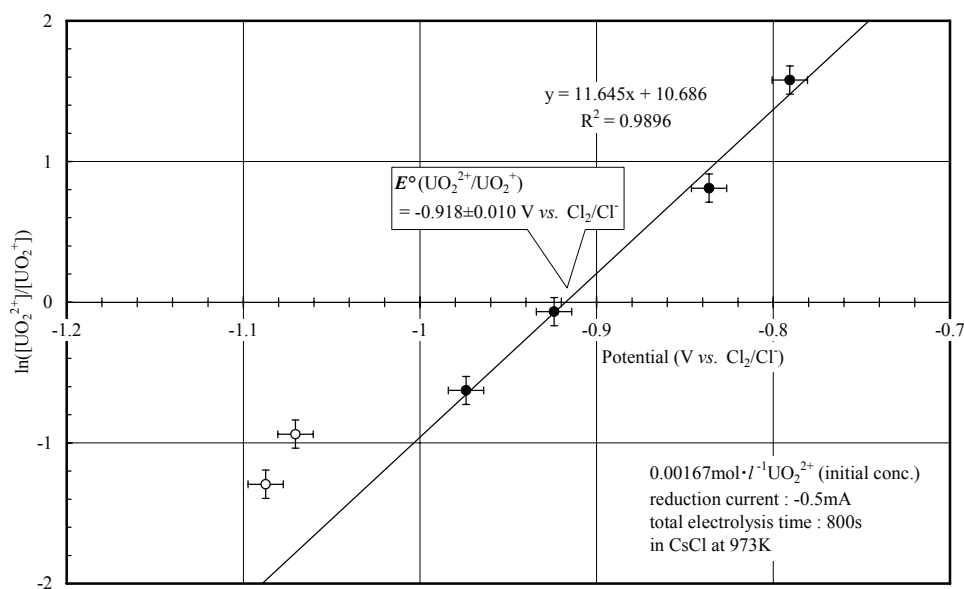


図 3.14(c) 973K, CsCl 中での自然電位と $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 濃度比の関係

3.2.4 LiCl-CsCl混合塩中におけるウラニル電解分光測定実験

純度99.99%のAAPL製試薬のLiCl及びCsClを用いて、0.6LiCl-0.4CsClの組成に秤量し、前述と同様に UO_2Cl_2 含有0.6LiCl-0.4CsClペレットを調製した。測定実験に供したLiCl-CsCl混合塩試料は、ペレット添加後の組成を0.8LiCl-0.2CsCl及び0.6LiCl-0.4CsClに設定し、溶媒塩を一旦973Kまで加熱して溶融させ、ペレット添加後に873Kまで冷却して測定した。0.8LiCl-0.2CsCl、0.6LiCl-0.4CsCl中での UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、両組成とも塩素ガス通気後に UO_2^{2+} 吸収スペクトルを測定し、 UO_2^+ 吸収スペクトルは、電解還元を繰り返し、スペクトル形状が安定後、 UO_2^+ 吸収スペクトルを記録した。

図3.15(a), (b)に、873Kでの0.8LiCl-0.2CsCl、0.6LiCl-0.4CsCl中の UO_2^{2+} 、 UO_2^+ 吸収スペクトルを示す。ここで、 UO_2^{2+} の吸光係数は、前述と同様にペレット UO_2Cl_2 濃度、添加量と溶融LiCl-CsCl混合塩密度¹⁴⁾から試料中の UO_2^{2+} 濃度を求め、この濃度と吸光度から算出した。また、 UO_2^+ の吸光係数はスペクトル測定後に塩素ガスで UO_2^{2+} へ酸化し、吸光度と UO_2^{2+} モル吸光係数から算出した。

873KでのLiCl-CsCl混合塩中の UO_2^+ 吸収スペクトルは、0.8LiCl-0.2CsClでは図3.15(a)に示す吸収ピークが369nmに、0.6LiCl-0.4CsClでは図3.15(b)に示す376nmに現われ、溶媒塩中のCsCl割合が増えるに伴って、 UO_2^+ による吸収ピークが低エネルギー（長波長）側へシフトとすることが分かった。

また、0.33NaCl-0.67CsCl中の600～800nm及び近赤外領域で観察された UO_2^+ による吸収をLiCl-CsCl混合塩中で確認するため、 UO_2Cl_2 濃度が高い条件で吸収スペクトルを測定した結果、図3.15(c)に示すように0.6LiCl-0.4CsCl中の UO_2^+ に

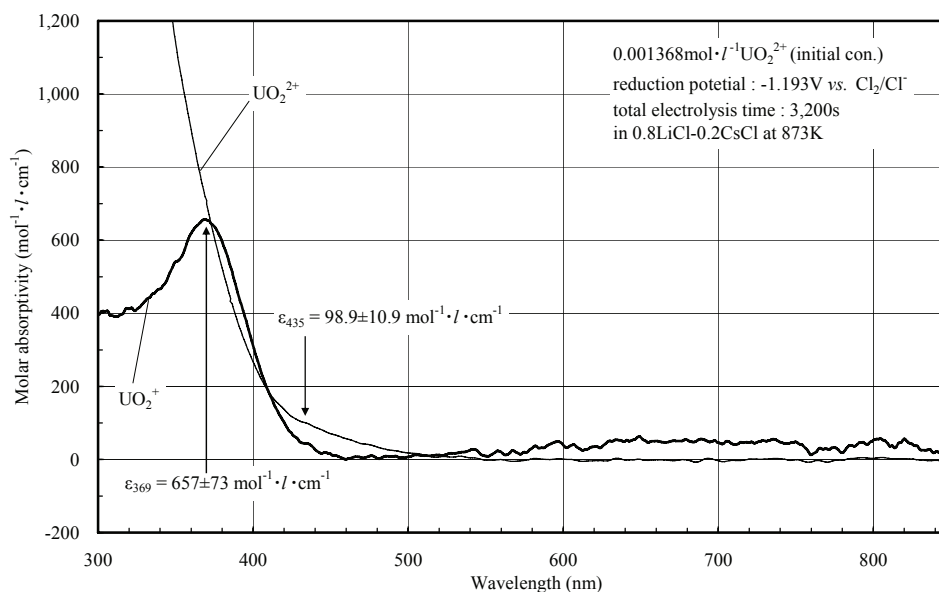


図 3.15(a) 873K, 0.8LiCl-0.2CsCl 中におけるウラニルイオン吸収スペクトル

よる吸収が 600～800nm 及び近赤外領域に観察された。

UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、図3.15(a), (b)に示すように、0.33NaCl-0.67CsCl中と同様な吸収（図3.5）が観察された。

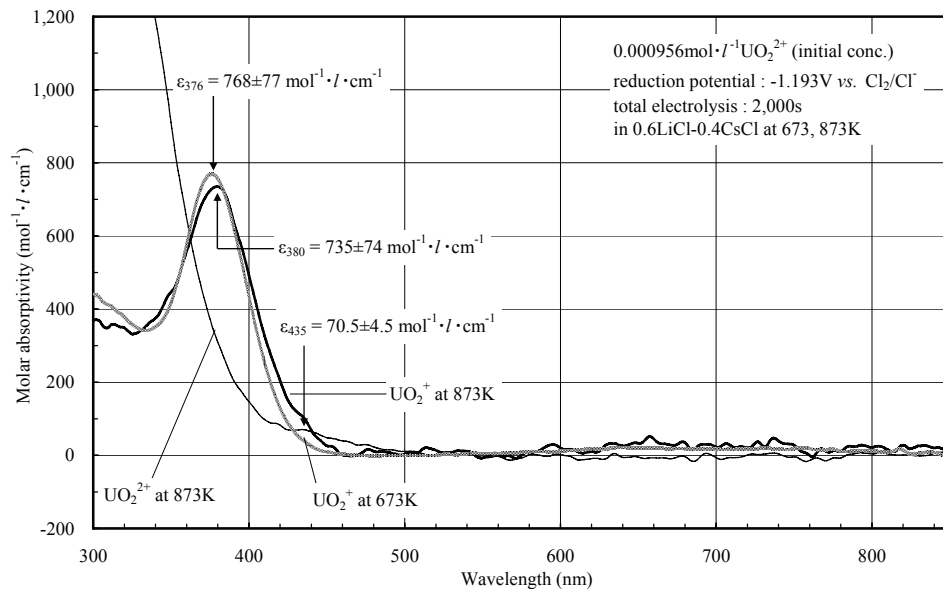


図 3.15(b) 673, 873K, 0.6LiCl-0.4CsCl 中のウラニルイオン吸収スペクトル

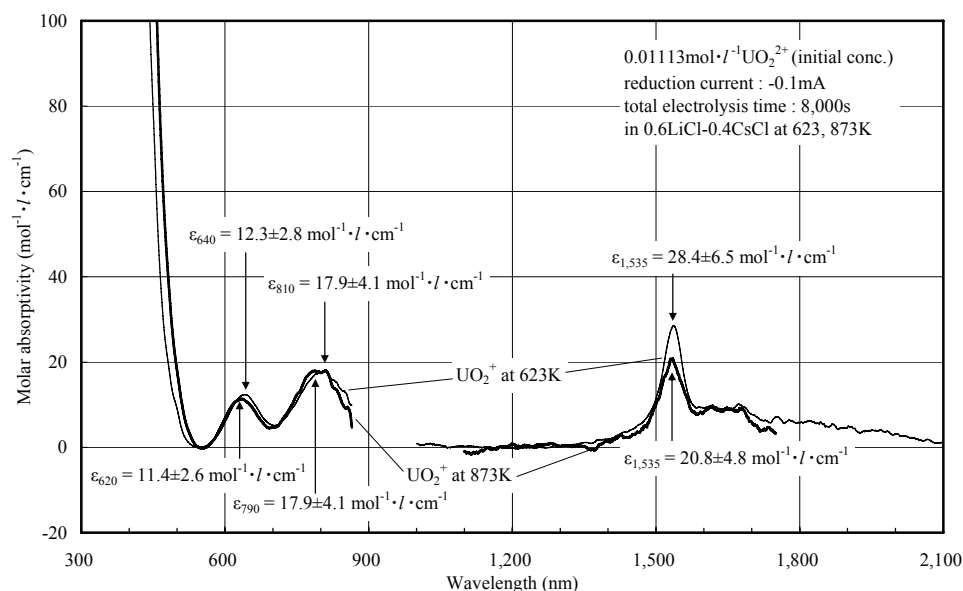


図 3.15(c) 623, 873K, 0.6LiCl-0.4CsCl 中の UO_2^+ 可視近赤外吸収スペクトル

次に、吸収スペクトルと自然電位からLiCl-CsCl混合塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるため、定電位電解による還元を繰り返し、図3.15(d), (e)に示す吸収スペ

クトル及び自然電位を測定した。その結果、図3.3及び図3.8(a), (b)の挿入図に示した電解によるスペクトル変化において、等吸収点が認められず、また図3.12(c)のようなノイズの少ないスペクトルが得られなかった。測定後、セル内を目視観察したところ、 UO_2 と推定される微粒子の浮遊しており、電解分光測定により LiCl-CsCl 混合塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるには、ウラニルイオン濃度を低く抑え、電解時の過電圧又は電流値を抑える必要があると考えられる。

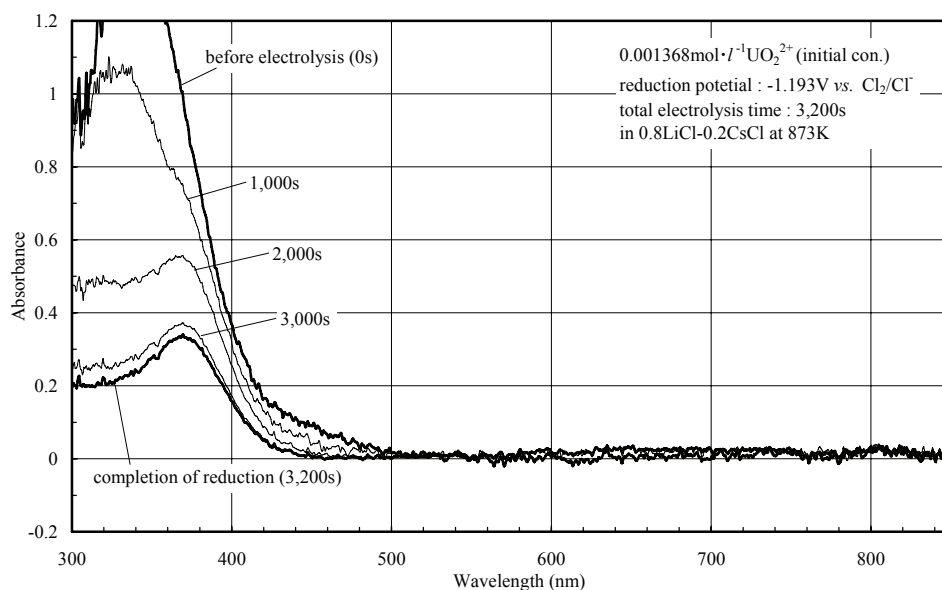


図 3.15(d) 電解還元による 873K, 0.8LiCl-0.2CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトル変化

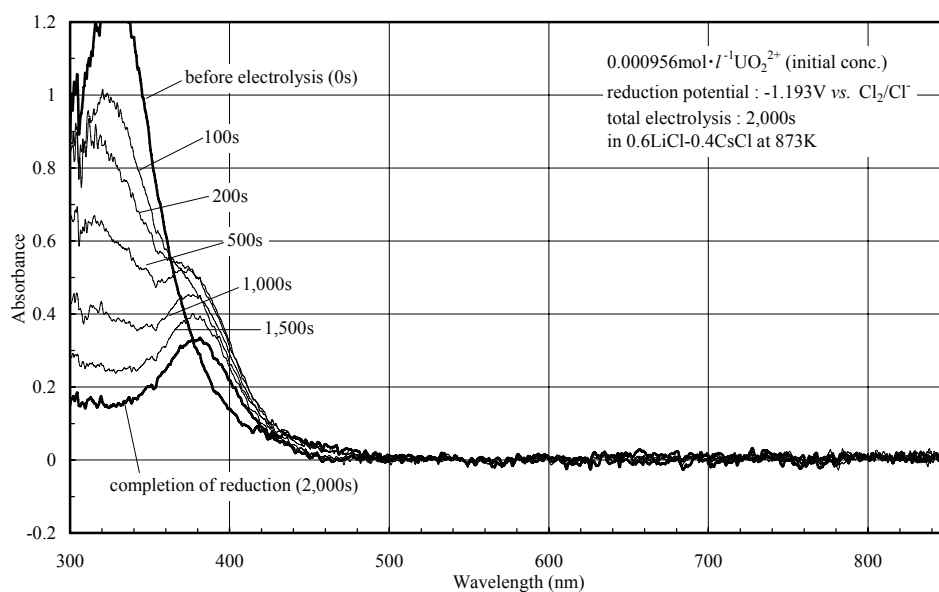


図 3.15(e) 電解還元による 873K, 0.6LiCl-0.4CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトル変化

3.2.5 アルカリ塩化物溶融塩中の UO_2^{2+} 吸収スペクトル及び $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$

今回の電解分光測定により得られたアルカリ塩化物溶融塩中における UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、3.1節の0.33NaCl-0.67CsClの結果も含めると、図3.16に示すように波数 $23,000\text{cm}^{-1}$ 以上の領域に巨大な吸収が存在し、溶媒塩組成によってこの吸収ピークの波数が変化することが明らかとなった。一方、 $600\sim 800\text{nm}$ ($12,500\sim 16,000\text{cm}^{-1}$) 及び近赤外領域 ($6,500\text{cm}^{-1}$) の小さな吸収については、組成による変化が小さい。また、 $23,000\text{cm}^{-1}$ 以上の吸収ピークの温度依存性は、図3.16中の挿入図に示したように923, 873, 823Kの0.33NaCl-0.67CsCl中のモル吸収係数が、降温に伴って上昇するものの、波数に変化は見られなかった。

KomarovとNekrasovaは、この吸収ピークの波数について、溶存イオンの電荷量を溶媒塩のアルカリイオン半径で割った電気双極子強度で評価している¹²⁾。ここでは、図3.16の挿入図から温度による波数への影響は小さいと考えられたことから、溶媒塩組成に着目して、平均アルカリイオン半径の逆数に対する吸収ピーク波数の関係を図3.17に示すように求めた。図3.17に示した関係から、アルカリイオン半径が大きくなるに従って、吸収ピークの波数が小さくなる、つまり低エネルギー側にシフトすることが明らかとなった。

また、電解分光測定により得られたLiCl, RbCl, CsCl, 0.33NaCl-0.67CsCl中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ について、NekrasovaとKomarovが報告したCsCl, KCl, RbCl及び0.6LiCl-0.4KClにおける $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性の式⁶⁾ (表3.1) を比較すると、図3.18に示すようにRbCl及びCsCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は概ね一致していることが分かる。

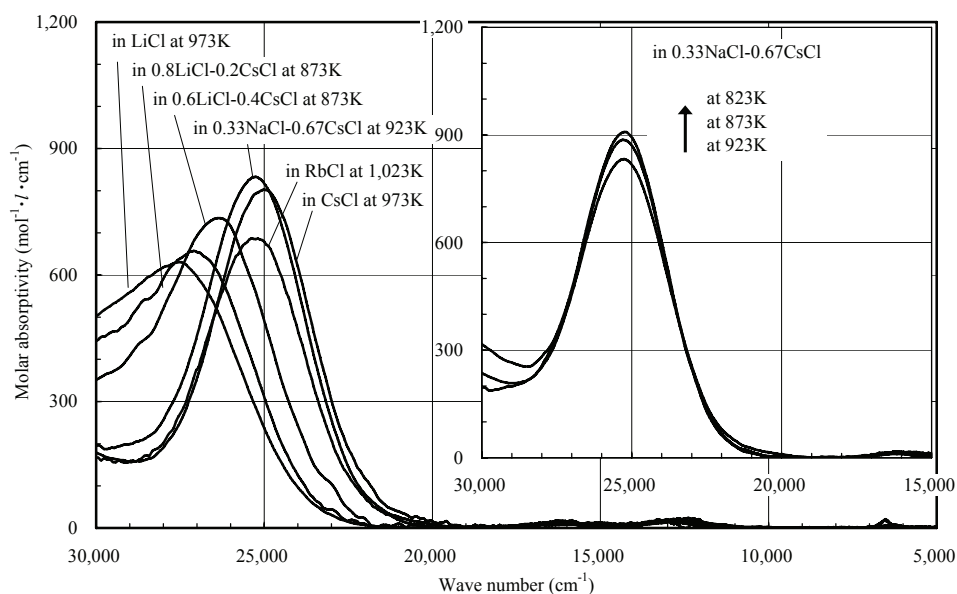


図 3.16 アルカリ塩化物溶融塩中における UO_2^{2+} 吸収スペクトル

一方、電解分光測定より求めたLiCl中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は、NekrasovaとKomarovが示したイオン半径に基づく $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 計算式(3-2)⁶⁾から求まる値と大幅に異なる。この理由として、図3.18中に示した0.6LiCl-0.4KCl中における式(3-2)と表3.1中の式による算出値を比較すれば明らかなように、両者には50～60mVの差があり、平均アルカリイオン半径が小さくなるほど、計算式(3-2)の精度が劣るためと考えられる。

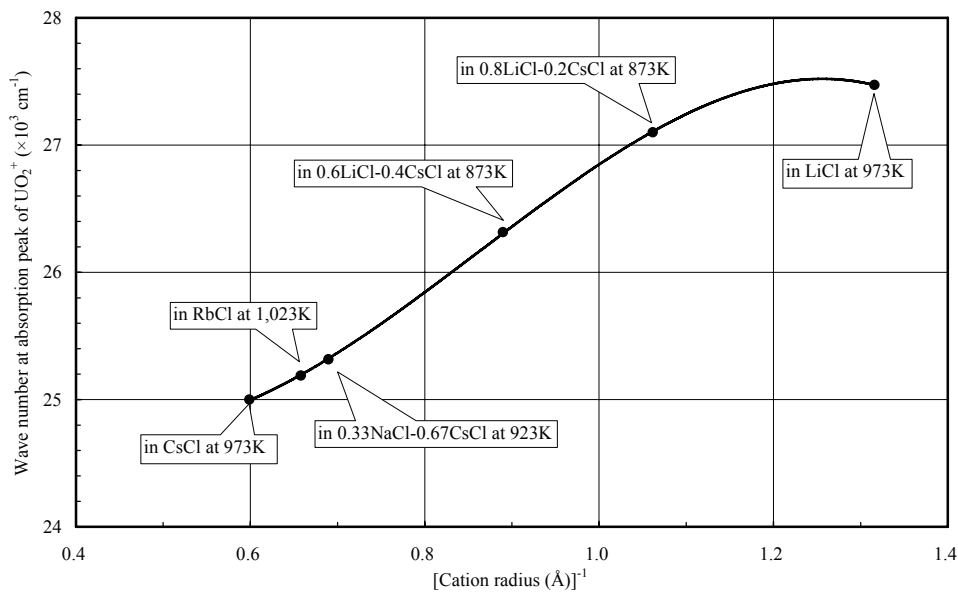


図 3.17 平均アルカリイオン半径の逆数と UO_2^+ 吸収ピーク波数の相関

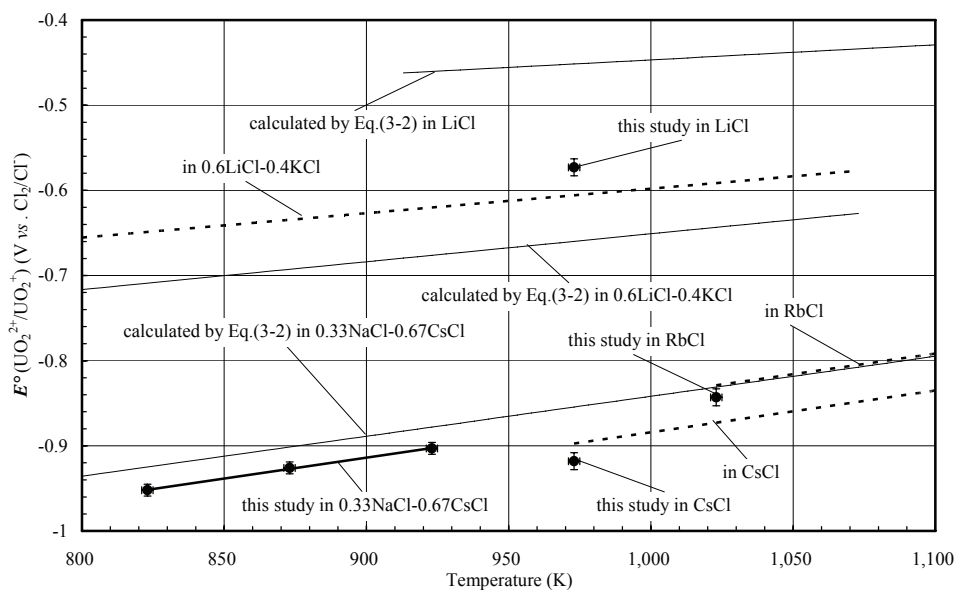


図 3.18 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の比較

3.3 ディファレンシャルパルスボルタンメトリーによる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定

本章冒頭で記したように、塩化物溶融塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2)$, $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$, $E^\circ(\text{UO}_2^+/\text{UO}_2)$ は近接していると予想されるため、CV 等の動的な測定手法では正確な $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を取得できないと考えた。ところが、第6章で述べる Differential Pulse Voltammetry (DPV) ¹¹⁾ を用いて貴側から卑側に電位を掃引した結果、DPV 測定条件を適切に設定することで、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応の電流ピークを3.1節で求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の電位領域で検出できることが分かった。この理由として、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 及び $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ の析出反応が、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応よりも極端に遅いためと考えられる。

そこで、DPV による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定の可能性を検討した。

3.3.1 DPV による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定の可能性

石英製丸底管に UO_2Cl_2 を含む 0.33NaCl-0.67CsCl を装荷し加熱後、白金作用極、グラッシーカーボン対極及び銀／塩化銀参照極を用いて、溶媒塩温度 823～1,023K の範囲で DPV 測定を行った。DPV 測定条件は、後述する図 6.3 の電位掃引パターンに示すように -0.55V (白金の溶解電位以下) から卑側に電位を掃引し、後述 6.2 節で設定した条件(パルス周期 $t_{\text{cycle}}=0.1\text{s}$, パルス幅 $t_{\text{pulse}}=10\text{ms}$, パルス電位差 $V_{\text{pulse}}=50\text{mV}$, 電位掃引速度 $V_{\text{sweep}}=-0.1\text{V/s}$) を用いた。

DPV 測定の結果、図 3.19 に示すように $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応による測定電流 ΔI のピーク値 ΔI_{peak} が -0.9V 付近に現れ、この ΔI_{peak} を示す電位 $E_{\text{DPV}}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と 3.1 節で求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を比較すると、図 3.20 に示す関係が得られた。

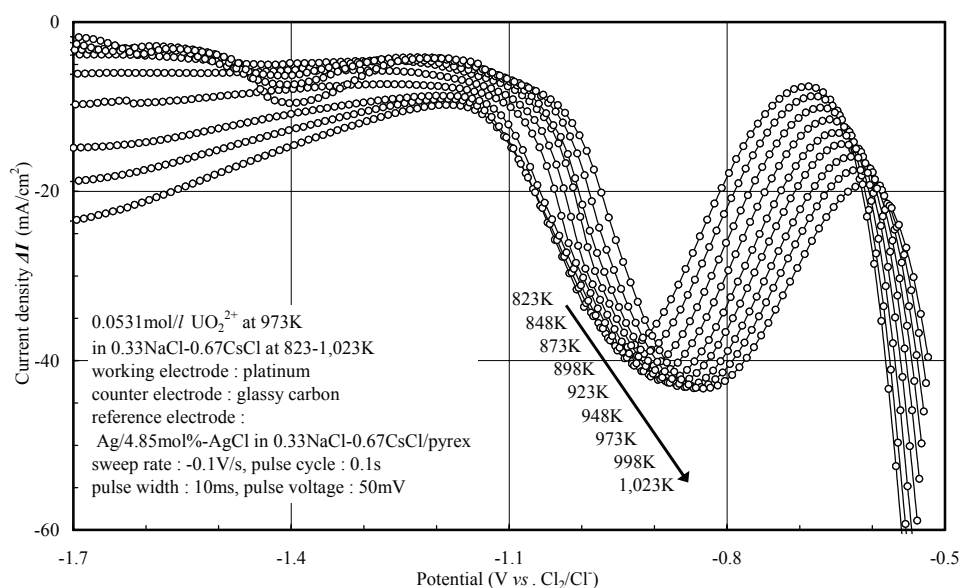


図 3.19 0.33NaCl-0.67CsCl 中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応の DPV 測定結果

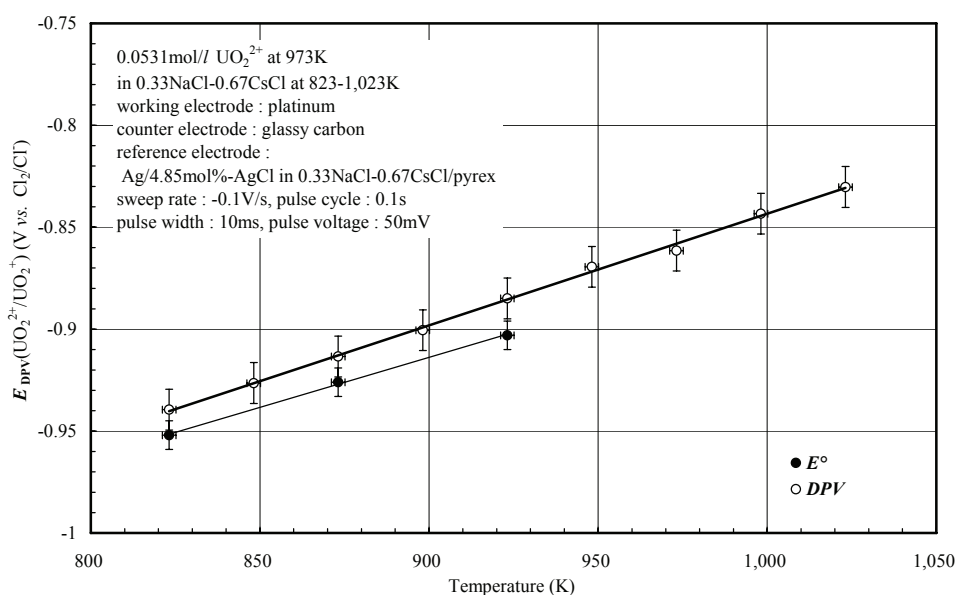


図 3.20 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E_{\text{DPV}}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の比較

ここで、 $E_{\text{DPV}}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の差は、 E_{DPV} が 15mV 高い電位を示しているが、温度依存性の傾きはほぼ同等である。DPV 理論¹⁵⁾によれば、DPV により得られる電位—測定電流 ΔI 曲線は、パルス幅 t_{pulse} とパルス電位差 V_{pulse} によって、波形ピークの高低や E_{DPV} と E° の電位差 ($nF(E_{\text{DPV}} - E^\circ)/RT$) が変化する。そこで、この電位差から $nF(E_{\text{DPV}} - E^\circ)/RT$ を算出すると 0.2 となることから、この $nF(E_{\text{DPV}} - E^\circ)/RT = 0.2$ ($n=1$) を補正值として、DPV 測定値から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を算出する換算式(3-3)を導出した。

$$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) = E_{\text{DPV}}(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) - 0.2RT/F \quad (3-3)$$

表 3.2 に、DPV 測定結果から換算式(3-3)を用いて算出される $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 、及び 3.1 節の電解分光測定により求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を示す。3.1 節の電解分光測定により求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の方が測定精度に優れていることは明らかであるが、溶媒塩の組成による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の評価に、DPV 測定結果から得られる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を用いても十分対応できると考えられる。

表 3.2 0.33NaCl-0.67CsCl 中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$

	$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) \text{ (V vs. Cl}_2/\text{Cl)}$	$T \text{ (K)}$
Electrospectrophotometry	$-1.355 + 4.90 \times 10^{-4}T \pm 0.007$	823 ~ 923
Differential Pulse Voltammetry	$-1.391 + 5.30 \times 10^{-4}T \pm 0.010$	823 ~ 1,023

3.3.2 アルカリ塩化物溶融塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$

上記において, DPV 測定結果から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が求められることから, DPV による LiCl, CsCl, LiCl-CsCl 混合塩及び LiCl-KCl 共晶塩中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応の測定を行い, 換算式(3-3)を用いて $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めた。

図 3.21 及び表 3.3 に, DPV 測定結果から求めた $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を示す。

LiCl-CsCl 混合塩は, 表 3.3 に示す $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性の傾きが, 他の組成よりも大きい傾向が見られ, LiCl-CsCl 混合塩を対象に, 溶媒塩の組成による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ への影響を比較すると, 図 3.22 に示すように, CsCl モル分率が高くなるに従って 973K の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ は低下する傾向が確認できた。また, 溶媒塩の平均アルカリイオン半径の逆数に対する 973K の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の関係を図 3.23 に示すようにまとめると, アルカリイオン半径が大きい組成ほど, $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が低い電位を示す傾向が確認できた。

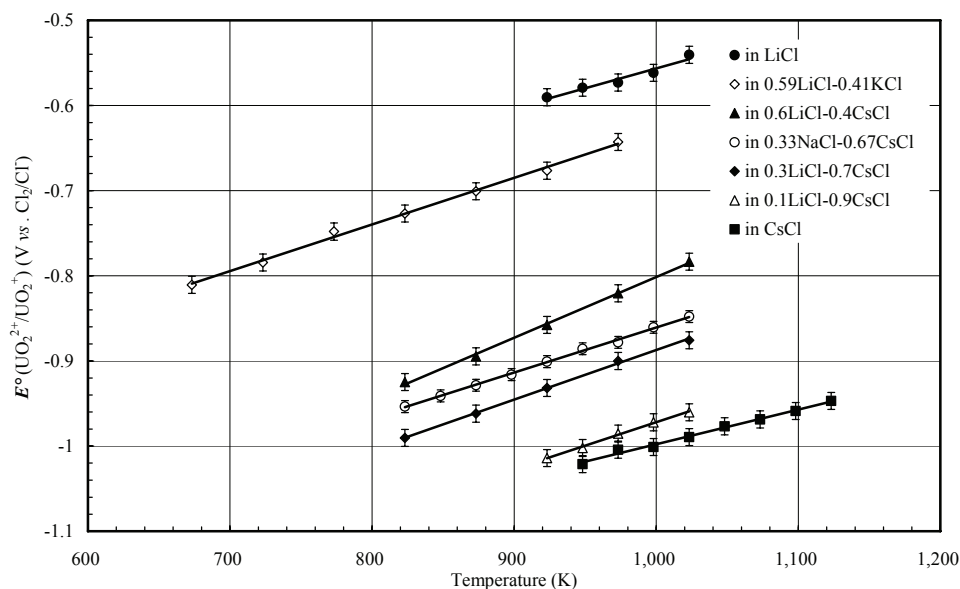


図 3.21 DPV によるアルカリ塩化物溶融塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の温度依存性

表 3.3 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$

	$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+) \text{ (V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-)$	$T \text{ (K)}$
LiCl	$-1.025 + 4.68 \times 10^{-4} T$	923 ~ 1,023
0.6LiCl-0.4CsCl	$-1.515 + 7.13 \times 10^{-4} T$	823 ~ 1,123
0.3LiCl-0.6CsCl	$-1.469 + 5.82 \times 10^{-4} T$	823 ~ 1,123
0.1LiCl-0.9CsCl	$-1.522 + 5.50 \times 10^{-4} T$	923 ~ 1,023
CsCl	$-1.405 + 4.07 \times 10^{-4} T$	948 ~ 1,123
0.59LiCl-0.41KCl	$-1.178 + 5.48 \times 10^{-4} T$	673 ~ 973

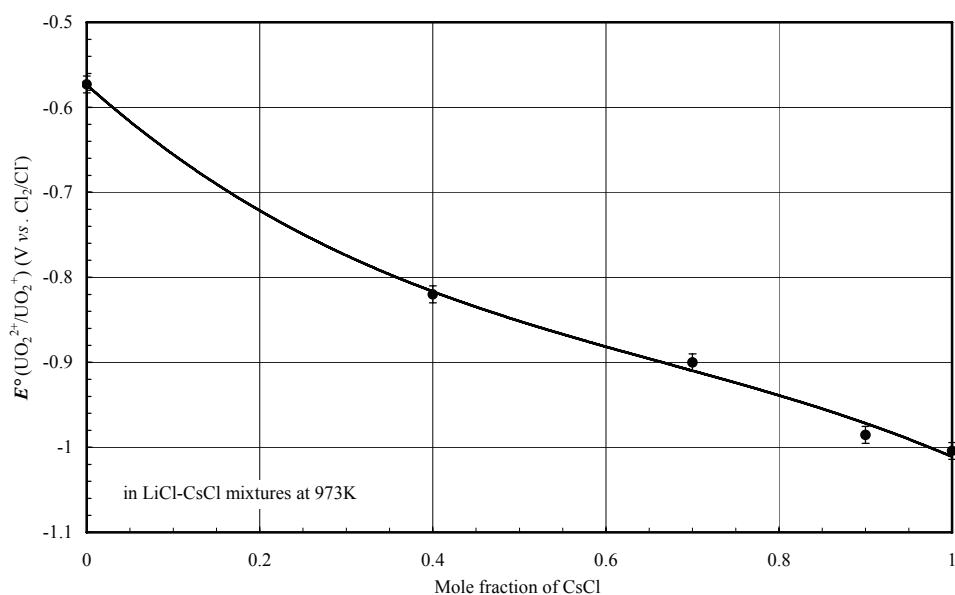


図3.22 LiCl-CsCl混合塩中のCsClモル分率と $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の関係

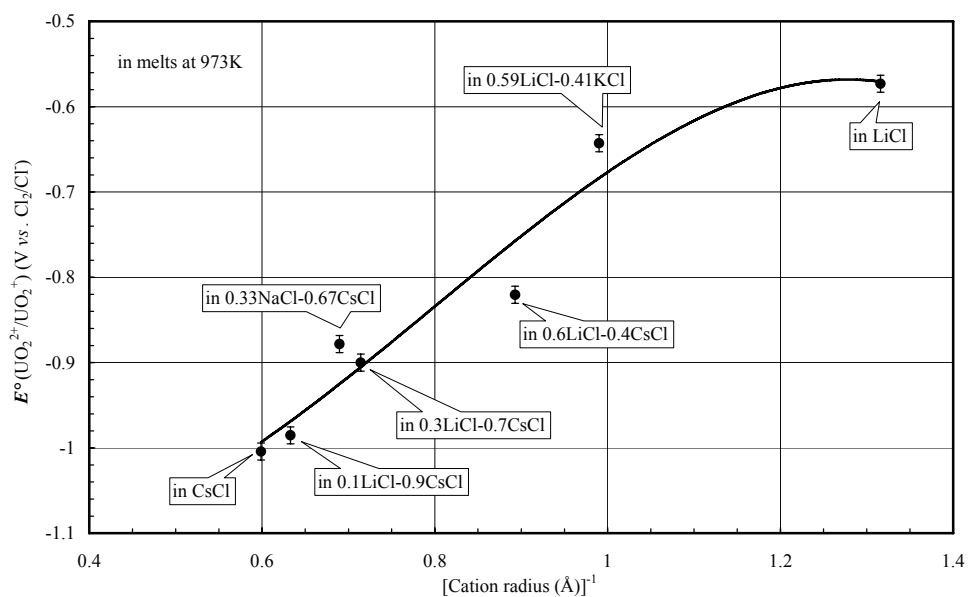


図3.23 溶媒塩の平均アルカリイオン半径と $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の関係

3.3.3 DPVによる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定のとめ

本節では、DPV測定結果から $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めることが、十分可能であることが確認でき、電解分光測定と同様、DPVより求められた結果でも、アルカリイオン半径が大きい組成の溶媒塩の方が、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が低くなる傾向を示すことが明らかになった。

3.4 アルカリ塩化物溶融塩中での $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と UO_2^+ スペクトルの相関

本章では、CV等の動的な手法で正確な測定が難しい $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ について、第2章で開発した電解による原子価調整法を適用した電解分光測定を行い、0.33NaCl-0.67CsCl, LiCl, RbCl, CsCl, LiCl-CsCl混合塩中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるとともに、 UO_2^{2+} , UO_2^+ 濃度の算出に必要な UO_2^+ の吸収スペクトルを求めた。また、第6章のイオン濃度測定で用いるDPV¹¹⁾による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定の可能性を検討した。

成果として、溶媒塩に0.33NaCl-0.67CsCl, LiCl, RbCl, CsClを用いて、電解分光測定により正確な $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を求めるとともに、LiCl-CsCl混合塩等を対象にDPVによる $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ 測定を行った結果、アルカリイオン半径の大きい溶媒塩組成ほど、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が低くなることが分かった。また、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への電解還元により紫外可視境界に UO_2^+ による顕著な吸収バンドを確認するとともに、この UO_2^+ による吸収ピークが、アルカリイオン半径が大きい組成ほど、低エネルギー側へシフトすることを確認した。

以上のことから、アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と UO_2^+ スペクトルの結果から、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が低くなる溶媒塩組成ほど、 UO_2^+ の電荷移動遷移による吸収ピークが低エネルギー（長波長，低波数）側へシフトする傾向を確認した。

参考文献

- 1) K.Fujii, A.Inoue, T.Namba, K.Sato, "Conceptual Design on Oxide Electrowinning Method for FR Fuel Cycle," *Proc.Global 2003 int. conf.*, New Orleans, U.S., Nov.16-20, 2003, p.756 (2003)
- 2) K.Suzuki, T.Namba, M.Asou, M.Masuda, R.Mizutani, A.Maekawa, S.Ohe, Y.Shoji, K.Mizuguchi, T.Kobayashi, "Feasibility Study of Pyrochemical Recovery of Actinide from Spent MOX Fuel", *Proc. Global 1995 int. conf.*, Versailles, France, Sept.11-14, 1995, Vol.2, 1200 (1995)
- 3) H.Kofuji, F.Sato, M.Myochin, S.Nakanishi, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, "Results and evaluation of the Pu tests of MOX deposition at RIAR," *Proc.Global 2005 int. conf.*, Tsukuba, Japan, Oct.9-13, 2005, paper No.342 (2005)
- 4) F.Sato, M.Fukushima, M.Myochin, T.Namba, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, T.Inagaki, "Effect of Ce ions on MOX codeposition in oxide-electrowinning reprocessing," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 675 (2005)
- 5) T.Subramanuian, S.Vandarkuzhali, B.P.Reddy, P.Venkatesh, "Electrochemical Studies on the Behaviour of UO_2Cl_2 in Molten CsCl-NaCl ," *Proc.Global 2003 int. conf.*, New Orleans, U.S., Nov.16-20, 2003, p.1596 (2003)
- 6) N.P.Nekrasova, V.E.Komarov, "Thermodynamics of the Formation of Uranyl Monochloride and Dichloride in Molten Alkali Metal Chlorides", *Soviet Radiochemistry*, **25** [2], 219 (1983), Translated from *Radiokhimiya*, **25** [2], 233 (1983) [in Russian]
- 7) D.M.Gruen, R.L.McBeth, "Oxidation States and Complex, Ions of Uranium in Fused Chlorides and Nitrates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 290 (1959)
- 8) M.D.Adams, D.A.Wenz, R.K.Steunenbergh, "Observation of a Uranium(V) Species in Molten Chloride Salt Solutions", *J. Phys. Chem.*, **67** [9], 1939 (1963)
- 9) V.A.Volkovich, A.I.Bhatt, I.May, T.R.Griffiths, R.C.Theid, "A Spectroscopic Study of Uranium Species Formed in Chloride Melts.", *Proc. ACTINIDE 2001 int. conf.*, Hayama, Japan, Nov.4-9, 2001, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Supplement 3, 595 (2002)
- 10) A.A.Khokhryakov, "Electronic Absorption Spectra of Uranyl-containing Molten Halides," *Soviet Radiochemistry*, **40** [5], 413 (1998), Translated from *Radiokhimiya*, **40** [5], 400 (1998) [in Russian]
- 11) A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., p.290 (2001)
- 12) V.E.Komarov, N.P.Nekrasova, "Absorption Spectra of Uranyl Ions in Fused Alkali Metal Halides," *Soviet Radiochemistry*, **22** [2], 197 (1980), Translated from *Radiokhimiya*, **22** [2], p.260 (1980) [in Russian]

- 13) D.R.Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 82nd ed., CRC Press, section12, p.14 (2001-2002)
- 14) G.J.Janz, R.P.T.Tomkins, C.B.Allen, J.R.Downey,Jr, G.L.Gardner, U.Krebs, S.K.Singer, "Molten Salts : Volume 4, Part 2, Chloride and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4** [4], 871 (1975)
- 15) K.Aoki, K.Tokuda, H.Matsuda, "Theory of Differential Pulse Voltammetry at Stationary Planar Electrodes", *J. Electroanal. Chem.*, **175**, 1 (1984)

第4章 電解分光法による U^{4+}/U^{3+} 対の酸化還元特性の研究

酸化物電解法プロセス¹⁾では、NaCl-CsCl 共晶塩 (0.33NaCl-0.67CsCl) を入れた坩堝に使用済燃料を装荷し、電解技術又は塩素ガス通気によって溶解させる。坩堝材料には、これまでのプロセス研究²⁻⁴⁾の経験からパイログラファイト製坩堝が採用されており、溶媒塩中の UO_2^{2+} が式(4-1)に示す反応によって U^{4+} を生成する可能性が考えられた。Vavilov ら⁵⁾は、0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} とパイログラファイトの化学反応により U^{4+} が生成することを、オフガス中の CO_2 濃度を測定することで確認した。このことから、酸化物電解法プロセスでは UO_2^{2+} と U^{4+} が共存する可能性があり、 UO_2^{2+} から UO_2 を電解析出するプロセスにおいて共存する U^{4+} が U^{3+} へ還元されることも考えられる。



Smirnov ら⁶⁾は、LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl, 0.5NaCl-0.5KCl 中における U 電極の起電力測定から、溶媒塩の平均アルカリイオン半径と温度をパラメータとする U^{4+}/U^{3+} 反応の標準酸化還元電位 (以下、 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$) の計算式を示した。金属電解法で用いる 0.59LiCl-0.41KCl 中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ は、Reddy ら⁷⁾が CV 等で評価しているが、0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ は報告されていない。

U^{4+}/U^{3+} 酸化還元反応は、0.59LiCl-0.41KCl 中において可逆反応であること⁸⁾が確認されており、0.33NaCl-0.67CsCl 中でも可逆又は準可逆反応と考えられることから、CV により測定可能と考えられる。しかし、動的な電気化学測定では電極材料の溶解等による影響が含まれる可能性がある。

そこで、本研究では、第3章で述べた電解分光法を用いて、0.33NaCl-0.67CsCl 中における正確な $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ を求めるとともに、CV による $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ 測定結果との比較を行った。また、0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{4+} , U^{3+} の吸収スペクトルを測定した。さらに、アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ 及び U^{4+} と U^{3+} の吸収スペクトルを評価するため、LiCl-CsCl 混合塩の組成を変えて測定した。

4.1 0.33NaCl-0.67CsCl 中におけるウランイオンの電解分光測定実験

4.1.1 実験方法

(1) 測定装置

3.1節と同様，実験は，電気炉付乾燥アルゴンガス雰囲気グローブボックスで実施し，測定器具類も3.1節と同様に，分光セル付石英製分光測定用セル，3mmφ グラッシーカーボン作用極，パイレックス管でシールドした3mmφ グラファイト対極及び銀/塩化銀参照極，自記分光光度計UV-3100PC（株島津製作所），HAG-5001電気化学測定システム（HZ-3000 series，北斗電工（株）製）を用いた。

(2) 試料及び測定手順

溶媒塩のNaCl-CsCl共晶塩（0.33NaCl-0.67CsCl）は，純度99.99%のAAPL製試薬を用い，ウラン試料は， UCl_4 を923Kで減圧蒸留精製し，精製した UCl_4 を0.33NaCl-0.67CsClへ添加し加熱熔融後，3mmφ モリブデン作用極表面にウラン金属を析出回収して測定に供した。

分光測定用セルに約15gの0.33NaCl-0.67CsClを装荷し，923Kまで加熱して，バックグラウンド吸収スペクトルを測定し，ウラン金属を析出させたモリブデン作用極等の電極類をセル内にセットして，電解電位 -2.736V でウラン金属を電解溶解し，0.33NaCl-0.67CsCl中における U^{3+} の吸収スペクトルを測定した。その後，図4.1に示す状態に電極をセットし，定電位電解を行い，各電解終了

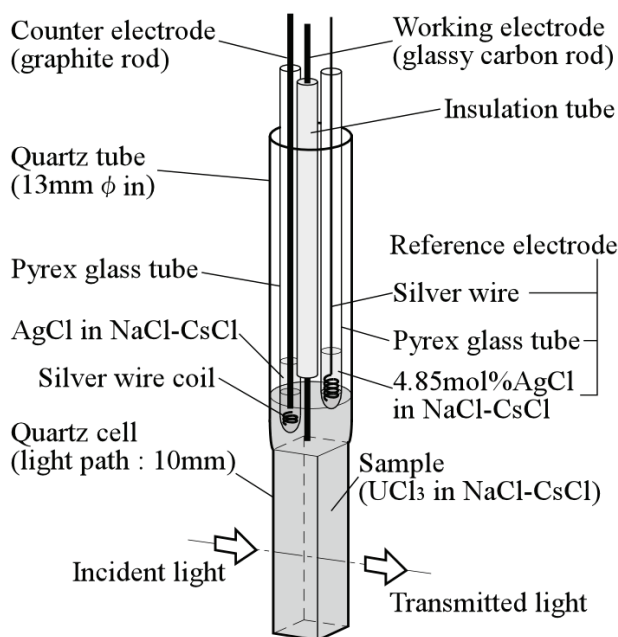


図4.1 電解分光測定セル

後にグラッシーカーボン作用極の自然電位及び吸収スペクトルを測定した。電解は U^{3+} から U^{4+} への酸化を行い、引き続き U^{4+} から U^{3+} への還元を行った。

U^{3+} から U^{4+} への電解酸化は、電解前の作用極自然電位よりも0.40V高い-1.737Vから開始し、徐々に酸化電位を上げて最終的に-1.237Vで計11,000sの電解酸化を行った。なお、電解時間11,000s後も U^{3+} の吸収が確認でき、 U^{3+} から U^{4+} への酸化は完了しなかった。

U^{4+} から U^{3+} への電解還元は、上記の酸化操作に引き続いて-1.537Vから開始し、徐々に還元電位を下げて最終的に-1.937Vで計6,600sの電解還元を行った。電解時間6,600s後の吸収スペクトルは、上記の酸化前のスペクトルと完全に一致し、 U^{4+} から U^{3+} への還元が完了したことを確認した。

4.1.2 実験結果及び考察

(1) 電解による吸収スペクトルの変化

923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中にウラン金属を電解溶解した U^{3+} の吸収スペクトルを、図 4.2 に示す。この測定試料中の U^{3+} 濃度は、スペクトル測定後に分析サンプルを分取して、 Na_2CO_3 及び NaOH を添加した水溶液系での吸光光度法による定量を行い、0.001626mol/l と算出した。923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中での U^{3+} 吸収スペクトルは、Suzuki らが報告した 973~1,163K の LiCl, KCl, CsCl 中のスペクトル⁹⁾や、Gruen と McBeth が報告した 673K の LiCl-KCl 中のスペクトル¹⁰⁾と同様、400~700nm に大きな吸収バンドが認められた。こ

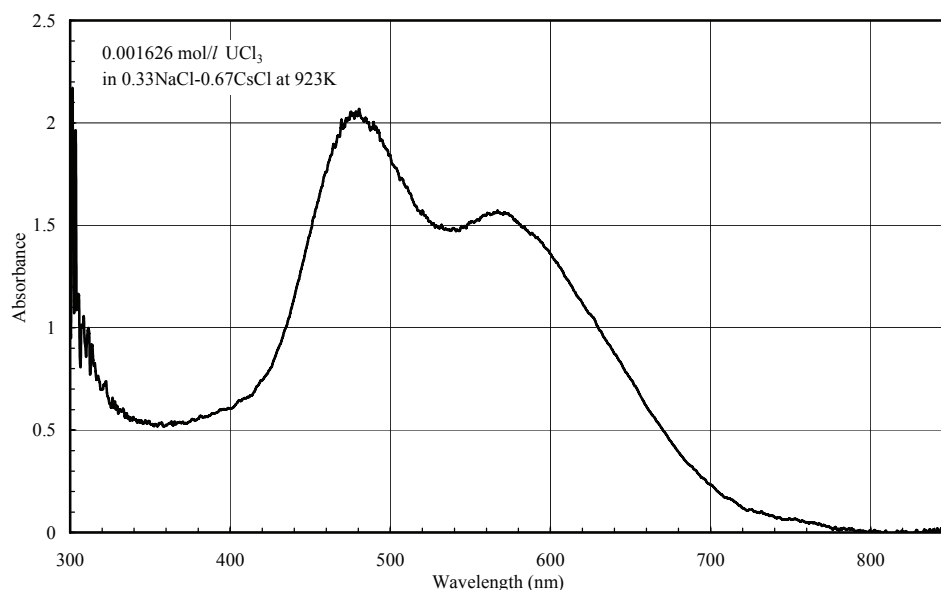


図 4.2 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U 金属電解溶解後の吸収スペクトル

の吸収は $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移によるものと考えられる。

次に、電解電位を $-1.737 \sim -1.237\text{V}$ に設定して U^{3+} から U^{4+} への酸化を進めると、図 4.3 に示すように $400 \sim 700\text{nm}$ の吸収の減少が観察された。ここで、 U^{3+} から U^{4+} への酸化過程で図 4.3 中に示す等吸収点 (isosbestic point) が 355nm に確認できることから、電解操作において測定試料中への異物混入はなかったと判断できる。なお、電解時間 $11,000\text{s}$ 後も U^{3+} から U^{4+} への酸化は完了しなかったが、電解酸化によるスペクトル変化の傾向が確認できたことから、電解による酸化操作を終了した。

引き続き、電解電位を $-1.937 \sim -1.537\text{V}$ に設定して U^{4+} から U^{3+} への還元を進めると、図 4.4 に示すように $400 \sim 700\text{nm}$ の吸収の増加が観察された。また、酸化操作と同様に 355nm に等吸収点 (isosbestic point) が確認でき、電解時間 $6,600\text{s}$ 後の吸収スペクトルが、酸化前 (初期状態) の吸収スペクトル (図 4.3 に示した U^{3+} の吸収スペクトル) と完全に一致した。このことから、電解還元時間 $6,600\text{s}$ で U^{4+} から U^{3+} への還元が完了したと判断し、還元操作を終了した。

また、この還元終了後のスペクトルが、酸化前のスペクトルと一致したことから、測定試料中のウランイオン濃度は測定終了まで初期濃度 0.001626mol/l を維持していたと考えられる。

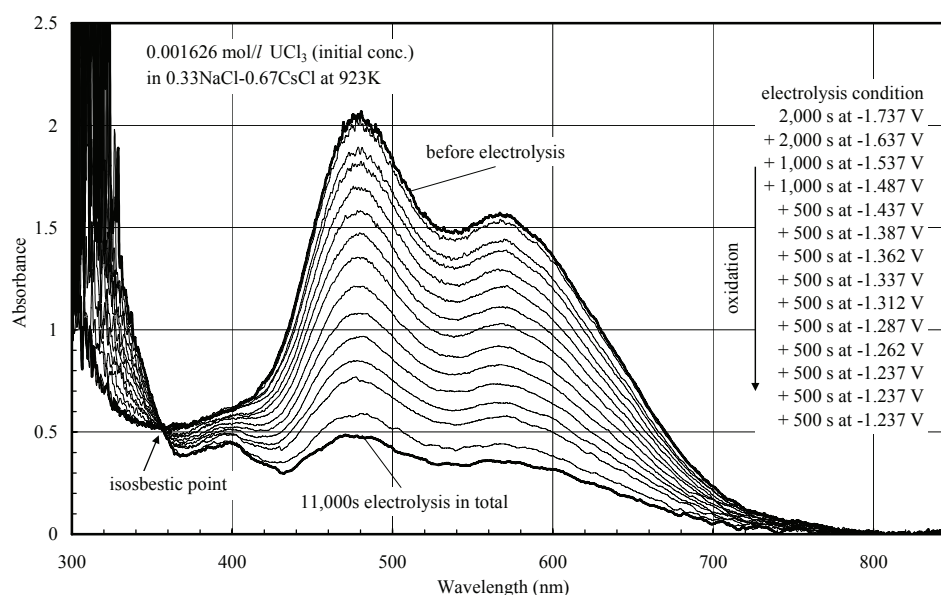


図 4.3 電解酸化による $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の U^{3+} 吸収スペクトル変化

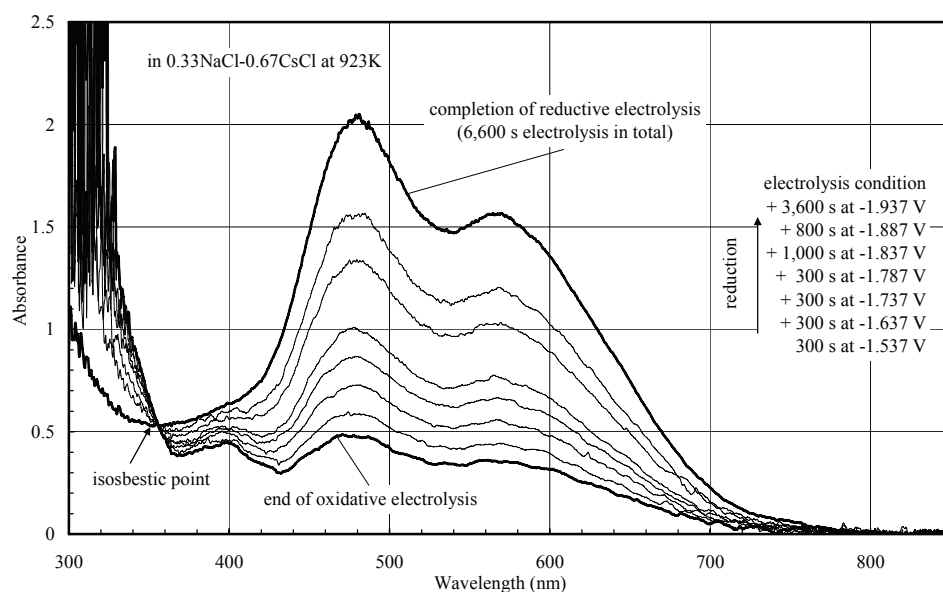


図 4.4 電解還元による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{4+} 吸収スペクトル変化

(2) 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{3+} 及び U^{4+} のモル吸光係数

923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{3+} の吸収ピークは、図 4.2 に示したように 480nm と 570nm に観察される。これら 480, 570nm のモル吸光係数は、吸光度とウランイオン濃度から図 4.5 に示すように、それぞれ $1,260 \pm 42$, $963 \pm 32 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ と算出できる。アルカリ塩化物溶融塩中の U^{3+} のモル吸光係

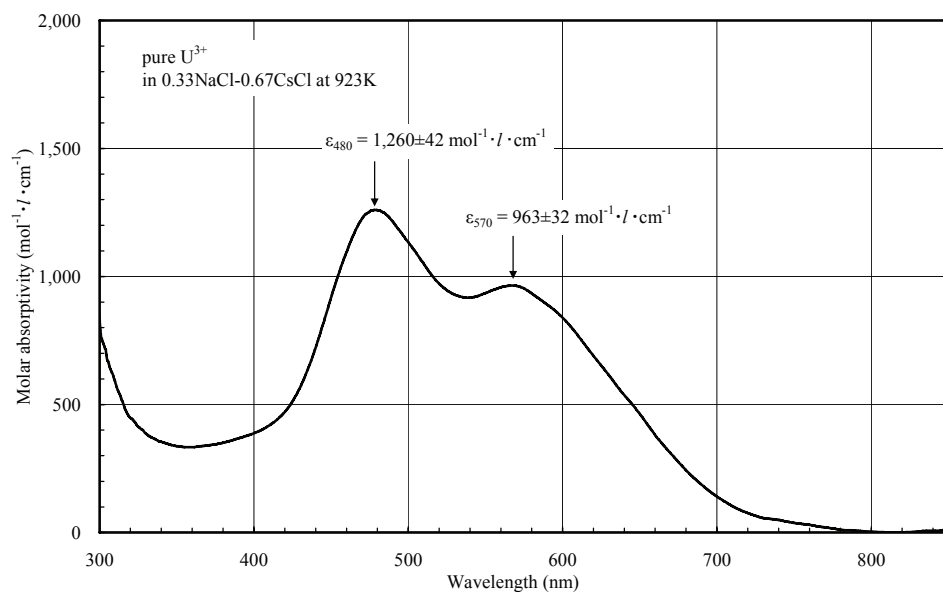


図 4.5 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{3+} 吸収スペクトル

数は、表 4.1 に示すように Suzuki らが 973~1,163K の LiCl, KCl, CsCl を対象に報告⁹⁾しているが、今回の測定値よりもかなり低い値となっている。その理由として、Suzuki らが行った U^{4+} から U^{3+} への還元操作⁹⁾が完了していなかった可能性が考えられる。

表 4.1 アルカリ塩化物溶融塩中における U^{3+} 吸収ピークのモル吸光係数

solvent	temperature [K]	wavelength [nm]	molar absorptivity [$\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$]	
0.33NaCl-0.67CsCl	923	480	$1,260 \pm 42$	this study
		570	963 ± 32	
LiCl	973	450	834	ref.9)
		541	689	
	1,073	446	875	
		541	715	
KCl	1,073	465	690	
		549	510	
	1,163	461	759	
		549	550	
CsCl	973	461	144	
		571	91	
	1,073	461	207	
		571	136	
	1,163	461	265	
		559	175	

次に、0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{4+} 吸収スペクトルについては、 U^{3+} から U^{4+} への酸化が完了しなかったため、0.33NaCl-0.67CsCl 中へ UCl_4 を徐々に添加しながら吸収スペクトルを測定した。その結果、 U^{4+} の吸収ピークが図 4.6 に示すように 455, 605, 670nm に現われ、Volkovich が報告した 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{4+} の吸収ピークの波長¹¹⁾と一致した。図 4.6 に示した吸収ピークの吸光度を測定試料中の UCl_4 濃度を横軸に整理すると、図 4.7 に示す良好な比例関係が得られ、455, 605, 670nm の吸収ピークのモル吸光係数は、図 4.8 に示すようにそれぞれ 8.87 ± 0.33 , 4.88 ± 0.17 , $6.47 \pm 0.15 \text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ となる。

923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{3+} と U^{4+} のモル吸光係数を比較すると、450~650nm において U^{3+} のモル吸光係数が U^{4+} よりも 100 倍以上大きく、 U^{3+} と U^{4+} が共存した場合、吸収スペクトルが U^{4+} の存在を確認することは極

めて難しい。このため、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の算出に用いる U^{3+} 、 U^{4+} の濃度は、測定スペクトルから U^{3+} 濃度を算出し、 U^{4+} 濃度は水溶液系で分析したウランイオン濃度から U^{3+} 濃度を引いた濃度とした。

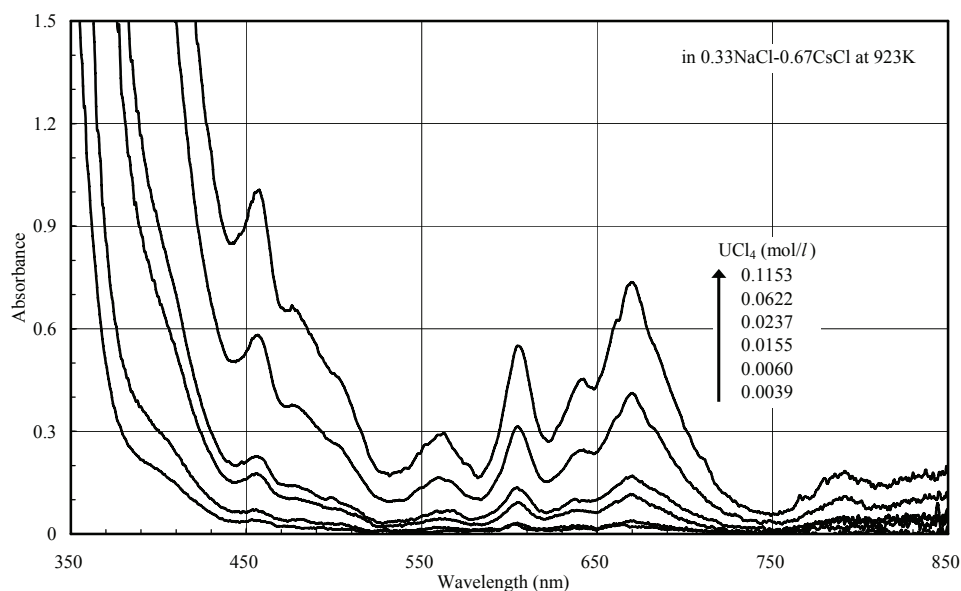


図 4.6 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UCl_4 濃度と吸収スペクトルの関係

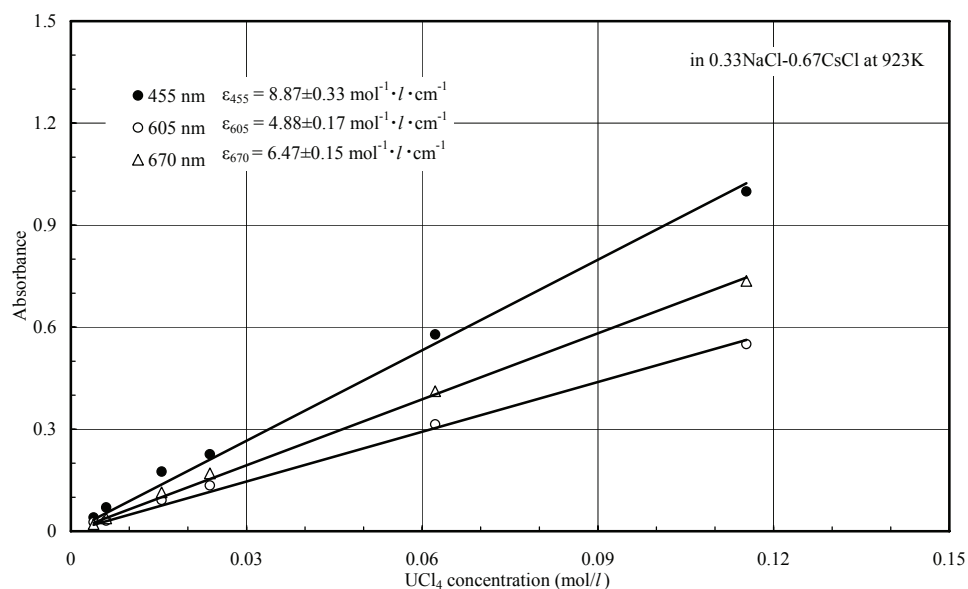


図 4.7 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UCl_4 濃度による吸収ピークの吸光度変化

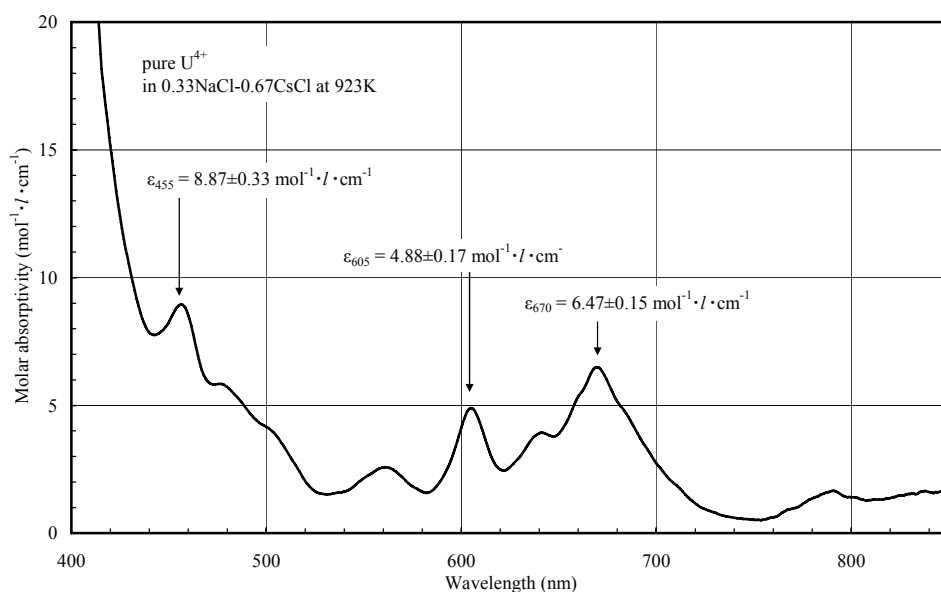


図 4.8 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{4+} 吸収スペクトル

(3) 0.33NaCl-0.67CsCl 中における U^{4+}/U^{3+} 標準酸化還元電位

図 4.9 に、電解還元又は電解酸化の後に測定したグラッシーカーボン作用極の自然電位 E と、吸収スペクトルから求めた U^{4+} と U^{3+} の対数濃度比 $\ln([U^{4+}]/[U^{3+}])$ との関係を示す。 U^{3+} 濃度は 480nm と 570nm の吸光度とモル吸光係数から算出し、 U^{4+} 濃度は初期ウランイオン濃度 0.001626mol/l から U^{3+} 濃度を差し引いた。

$$E = E^\circ(U^{4+}/U^{3+}) + (RT/nF) \times \ln([U^{4+}]/[U^{3+}]) \quad (4-2)$$

測定した自然電位 E と濃度比 $[U^{4+}]/[U^{3+}]$ は、ネルンストの式(4-2)で示される標準酸化還元電位 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ と関係している。ここで、式(4-2)の R は気体定数、 T は溶媒塩の絶対温度、 F はファラデー定数を示す。図 4.9 に示す自然電位 E と対数濃度比 $\ln([U^{4+}]/[U^{3+}])$ は良好な直線関係にあり、今回の実験はネルンストの式(4-2)を満たしていた。図 4.9 中の最小二乗法により得られる近似直線の傾きは 12.06 となり、 $n=1$ (1 電子反応) での式(4-2)の理論値から求められる傾き 12.57 と概ね一致した。このことから、この酸化還元反応は U^{4+} と U^{3+} の 1 電子反応であることが確認できた。これにより、図 4.9 に示す $\ln([U^{4+}]/[U^{3+}])=0$ の自然電位 E の値が標準酸化還元電位 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ となり、 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+}) = -1.481 \pm 0.004\text{V}$ が得られた。

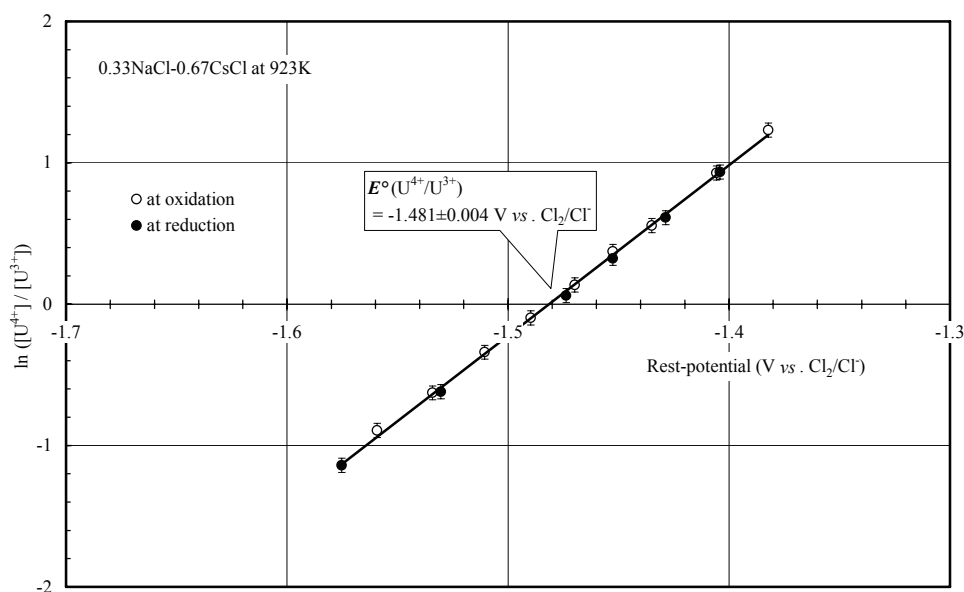


図4.9 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl中の自然電位と U^{4+}/U^{3+} 濃度比の関係

この電解分光による測定結果と CV により得られる $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ を比較するため、923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中に UCl_4 を添加した条件 (0.112mol/l) で、タングステン作用極を用いて、CV による U^{4+}/U^{3+} 酸化還元反応を測定した。図 4.10 中の太線が U^{4+}/U^{3+} 反応の CV 測定結果を示し、還元ピーク電位 E_{pc} が $-1.564 \pm 0.007V$ 、酸化ピーク電位 E_{pa} が $-1.387 \pm 0.007V$ となり、式(4-3)により $E^\circ(U^{4+}/U^{3+}) = -1.475 \pm 0.007V$ が得られ、電解分光測定による結果と

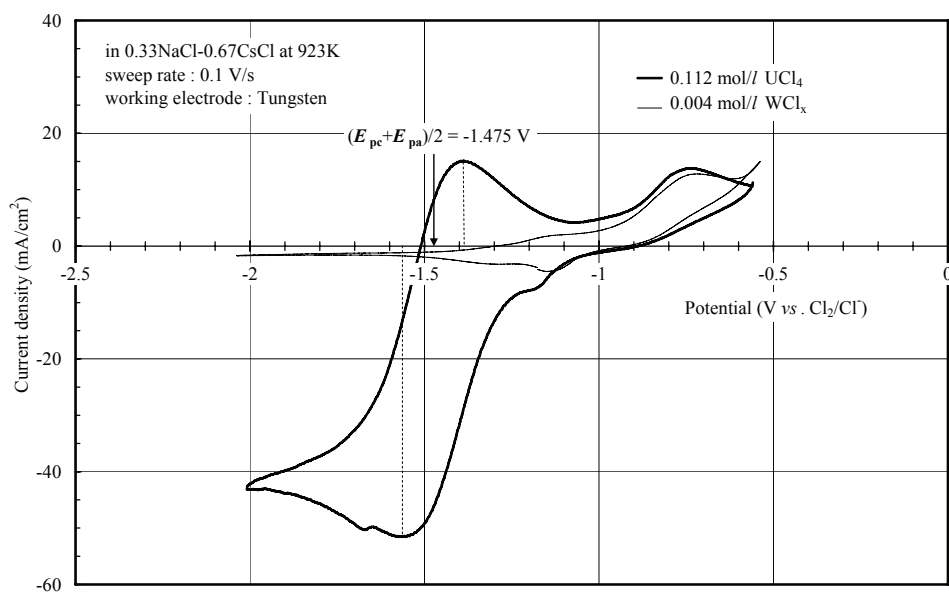


図4.10 923K, 0.33NaCl-0.67CsCl中における U^{4+}/U^{3+} 反応のCV測定結果

一致した。なお、式(4-3)を用いた $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の算出で、0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{4+} 、 U^{3+} の拡散係数 $D_{\text{U}^{4+}}[\text{cm}^2/\text{s}]$ 、 $D_{\text{U}^{3+}}[\text{cm}^2/\text{s}]$ が公開されていないため、式(4-4a, b)に示す 0.5NaCl-0.5KCl 中の拡散係数を代用した。

$$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = (E_{\text{pc}} + E_{\text{pa}})/2 + (RT/nF) \times \log(D_{\text{U}^{3+}}/D_{\text{U}^{4+}}) \quad (4-3)$$

$$\log D_{\text{U}^{3+}} = -2.47 - 2,010/T$$

(in 0.5NaCl-0.5KCl, $T=963 \sim 1,073\text{K}$) (4-4a)

$$\log D_{\text{U}^{4+}} = -2.04 - 2,550/T$$

(in 0.5NaCl-0.5KCl, $T=973 \sim 1,023\text{K}$) (4-4b)

図 4.10 に示す $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 反応の CV 測定結果（太線）において -0.7V 付近に見られる酸化ピークは、図 4.10 中の細線に示す塩化タングステンを含む 0.33NaCl-0.67CsCl の CV 測定結果で見られるタングステンの酸化ピークと類似であることから、タングステンの酸化反応と考えられる。

電解分光測定と CV による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は良い一致を示したが、測定精度の面で電解分光測定の誤差が小さく、正確なデータが得られていると判断し、923K での 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を $-1.481 \pm 0.004\text{V}$ とした。また、電解分光測定と CV による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が一致したことから、測定が簡便な CV により 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を 823～923K の範囲で測定した。表 4.2 中に、測定結果を基に導出した 0.33NaCl-0.67CsCl 中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性の式を示す。

表 4.2 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$

	$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ (V vs. Cl_2/Cl)	T (K)	
0.33NaCl-0.67CsCl	$-2.094 + 6.639 \times 10^{-4}T \pm 0.007$ [$-1.60 + 1.25 \times 10^{-4}T$]	823～923 —	this study
CsCl	$-1.62 + 0.70 \times 10^{-4}T$	1,025～1,190	
KCl	$-1.40 + 0.08 \times 10^{-4}T$	1,050～1,300	
NaCl	$-1.23 - 1.46 \times 10^{-4}T$	1,050～1,220	ref.6)
LiCl	$-1.62 + 2.62 \times 10^{-4}T$	900～1,215	
0.5NaCl-0.5KCl	$-1.295 + 4.63 \times 10^{-4}T$	990～1,200	
0.5NaCl-0.5KCl	$-0.886 + 2.88 \times 10^{-4}T \pm 0.003$	971～1,078	ref.12)

[] 内：式(4-5)⁶⁾より導出した $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$

$$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = -1.74 + 1.74 \times 10^{-4}T$$

$$-(0.71 \times 10^{-4}T - 0.20)/r_{\text{Me}^{+}} \pm 0.05 \quad (4-5)$$

図 4.11 に、Smirnov らが報告した LiCl, CsCl, KCl, NaCl, 0.5NaCl-0.5KCl 中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性の式 (表 4.2) ^{6,12)} から算出した値 (図 4.11 中の太線) 及び今回の実験で得られた値 (図 4.11 中の細線, ● 及び ○) を示す。比較として、Smirnov らが示したアルカリ塩化物溶融塩中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 計算式(4-5)⁶⁾を用いて、0.33NaCl-0.67CsCl の温度依存性を平均アルカリイオン半径 $r_{\text{Me}^+}=1.45\text{\AA}$ から関係式 (表 4.2 中 [], 図 4-11 中の破線) が得られる。この関係式から求まる 923K の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は -1.487 V と今回の電解分光測定による値よりも 6mV 低く, 823K では CV 測定結果を基に導出した表 4.2 に示した式と比べて 51mV 高くなった。この計算値と測定値の差は, 式(4-5)の誤差 $\pm 50\text{mV}$ を考慮すると妥当と言えるが, 0.33NaCl-0.67CsCl 中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の計算に式(4-5)を使用することは適切でない。

また、アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を比較すると、図 4.11 から LiCl, NaCl, KCl, 0.5NaCl-0.5KCl, 0.33NaCl-0.67CsCl, CsCl の順に低い値を示す傾向が見られ、式(4-5)で示したアルカリイオン半径が大きくなるに従って $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が低くなる傾向と一致している。ただし、表 4.2 に示した 0.5NaCl-0.5KCl の温度依存性を示す式が、両者とも起電力測定値を基に算出しており、これら測定値の精度に問題があると考えられる。なお、図 4.11 において 0.33NaCl-0.67CsCl と CsCl における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を単純に比較すると、0.33NaCl-0.67CsCl の方が CsCl よりも高い傾向が見られ、式(4-5)におけるアルカリイオン半径が小さくなる (CsCl, NaCl のアルカリイオン半径は 1.67\AA , 1.02\AA ¹³⁾) ことによる $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の上昇と一致する。つまり、

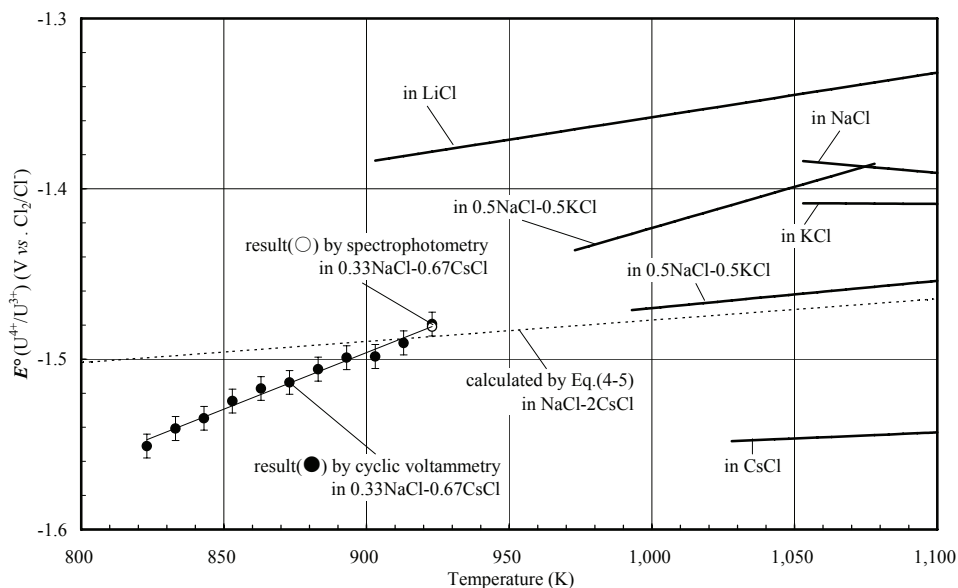


図 4.11 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性

CsCl に NaCl を混合することで、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は上昇し、溶媒塩中の U^{4+} は U^{3+} に還元されやすくなる傾向にある。

4.1.3 まとめ

本節では、酸化物電解法で用いるNaCl-CsCl共晶塩 (0.33NaCl-0.67CsCl) を対象に、ウラニルイオンと装置材料である炭素との反応によるウランイオンの生成を想定し、ウランイオンの酸化還元平衡反応の把握を目的に、923Kの0.33NaCl-0.67CsCl中において電解操作により U^{4+} と U^{3+} の割合を調整しながら紫外可視吸収スペクトルを測定した電解分光測定実験について記した。

測定実験の成果として、U金属の電解溶解により U^{3+} の吸収スペクトルを測定し、480, 580nmに大きな吸収があることを確認し、それぞれのモル吸光係数を $1,260 \pm 42$, $963 \pm 32 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ を求めた。また、スペクトルから求めた U^{3+} と U^{4+} の濃度比 $[\text{U}^{4+}]/[\text{U}^{3+}]$ 及び自然電位の関係から、923Kの0.33NaCl-0.67CsCl中での $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = -1.481 \pm 0.004 \text{ V}$ を求めた。さらに、温度をパラメータにCVを行い、電解分光測定とCVによる $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が一致することを確認するとともに、CV結果から $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 温度依存性の式を求めた。

酸化物電解法プロセスの現状の技術レベルでは、電極材料等に炭素系材料の適用が考えられており、 UO_2^{2+} と U^{4+} の共存は十分想定される。しかしながら、アルカリ塩化物中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$, $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ の酸化還元電位は、 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ の酸化還元電位よりも高く、 UO_2 析出回収を行う電解電位において、 U^{4+} から U^{3+} への還元反応が生じることはないことが明らかとなった。

4.2 LiCl-CsCl混合塩中の U^{4+} 、 U^{3+} 吸収スペクトル・ $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ 測定実験

アルカリ塩化物溶融塩の組成による U^{4+} 、 U^{3+} の吸収スペクトルへの影響を確認するため、LiCl-CsCl混合塩中のウランイオンを電解により原子価調整し、吸収スペクトルを測定した。また、アルカリ塩化物溶融塩の組成による U^{4+}/U^{3+} 対の酸化還元特性を確認するため、LiCl-KCl混合塩中のウランイオンを対象にCVにより $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ を求めた。

4.2.1 LiCl-CsCl 混合塩中における U^{4+} 、 U^{3+} 吸収スペクトル

アルカリ塩化物溶融塩中に溶存する U^{4+} 、 U^{3+} の吸収スペクトル特性は、過去に Gruen ら^{10,14)}、Gutniak ら¹⁵⁾、Landresse¹⁶⁾等が報告しているが、溶媒塩の組成や温度が異なっており、溶媒塩の組成による吸収ピークやモル吸光係数への影響を評価した報告事例はない。また、Karbowiak らは U^{3+} ドーピング塩化物結晶¹⁷⁻¹⁹⁾の固体や塩化ウラン水合物²⁰⁻²²⁾の溶液を用いて、塩化物中の U^{4+} 、 U^{3+} の吸収スペクトル特性を評価しているが、室温以下の固体結晶や溶液中のスペクトルから、溶融状態のアルカリ塩化物溶融塩中のスペクトルを評価することは容易でなく、その妥当性も明らかでない。

本研究では、アルカリイオン半径¹³⁾の小さいLiCl (0.76Å) と大きいCsCl (1.67Å) の混合割合をパラメータに、LiCl-CsCl 混合塩中の U^{4+} 、 U^{3+} の吸収スペクトルを測定した。

(1) U^{4+} の吸収スペクトル

純度 99.99%の AAPL 製試薬 LiCl, CsCl を溶媒塩に用い、予め UCl_4 を一定量含有させたLiCl及びCsClペレットを調製しておき、分光セル付石英製分光測定用セルへ溶媒塩を装荷し、973K に加熱溶融してバックグラウンドの吸収スペクトルを測定した。その後、 UCl_4 含有ペレットを添加して、図 4.12 に示す U^{4+} の吸収スペクトルを測定した。スペクトル測定を行った溶媒塩組成は、LiCl, 0.9LiCl-0.1CsCl, 0.8LiCl-0.2CsCl, 0.6LiCl-0.4CsCl, 0.4LiCl-0.6CsCl, CsCl である。

なお、 UCl_4 は沸点が低く揮発しやすいため、 UCl_4 含有ペレットの調製では、丸底石英管の底部に UCl_4 を先に入れて UCl_4 を溶媒塩で覆うように装荷し、溶媒塩が溶融後にアルゴンガス通気により攪拌混合した。また、 UCl_4 含有ペレットを溶媒塩に添加した際、わずかに U^{3+} の生成が観察されたことから、スペクトル測定前に塩素ガス通気又は電解酸化による U^{4+} への原子価調整を行った。測定試料中の U^{4+} 濃度は、添加ペレット中の U^{4+} 濃度とペレット量、溶媒塩量、及びLiCl-CsCl混合塩の密度データ²³⁾を基に算出し、この試料中の U^{3+} 濃度とスペクトルの吸光度からモル吸光係数を求めた。

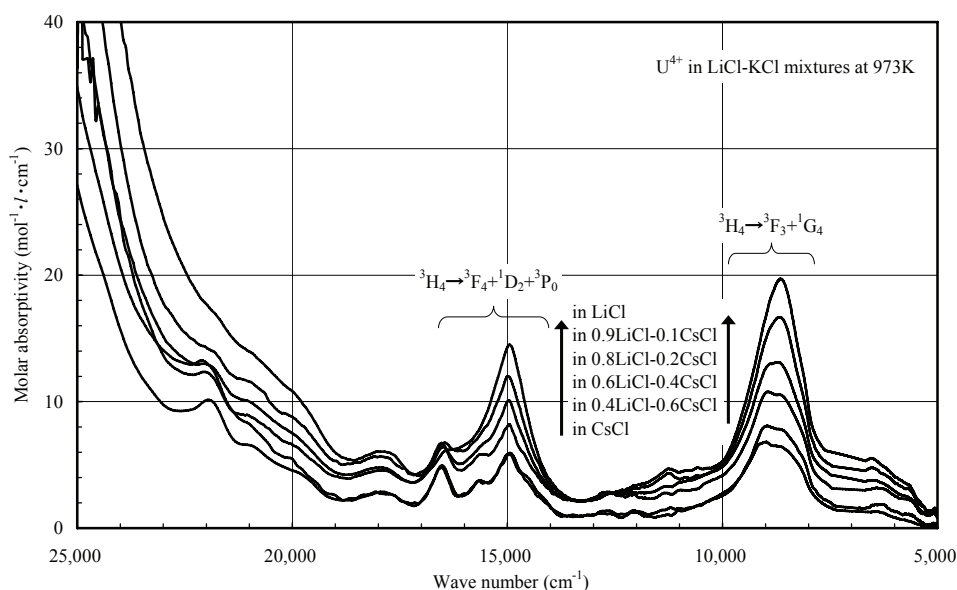


図 4.12 973K, LiCl-CsCl 混合塩中における U^{4+} 吸収スペクトル

U^{4+} による吸収は、図 4.12 に示すように、約 $25,000\text{cm}^{-1}$ 以上 (400nm 以下) に巨大な吸収ピークと、 $15,000$, $8,500\text{cm}^{-1}$ (670, 1150nm) に特徴的な吸収ピークが観察でき、図 4.13 に示す Landresse が報告した 0.55LiCl-0.45CsCl, LiCl-KCl 共晶塩 (723K) 中の U^{4+} スペクトル¹⁶⁾と類似していた。特に、0.55LiCl-0.45CsCl (723K) 中のスペクトルと今回測定 of 0.6LiCl-0.4CsCl (973K) 中のスペクトルについてモル吸光係数を比較すると、 $15,000\text{cm}^{-1}$ (670nm) では両者とも $8\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度であり、 $8,500\text{cm}^{-1}$ (1,150nm) でも $11\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ 程度と一致した。ただし、図 4.13 の Landresse のスペクトルで確認できる $5,000\text{cm}^{-1}$ (2,000nm) の吸収ピークは、今回の測定では溶媒塩を 973K としたため、電気炉近傍からの赤外線による影響で観察されなかった可能性が高い。

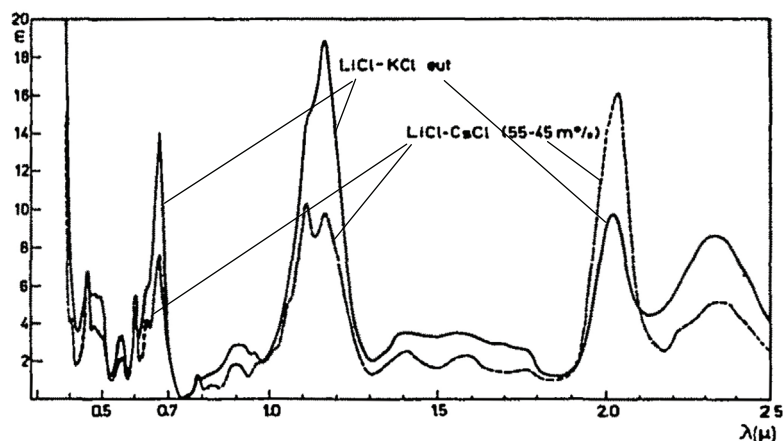


図 4.13 0.55LiCl-0.45CsCl, LiCl-KCl 共晶塩 (723K) 中の U^{4+} スペクトル¹⁶⁾

また、LiCl-CsCl 混合塩の組成による吸収ピークのもル吸光係数は、図 4.14 に示すように $15,000$, $8,500\text{cm}^{-1}$ (670 , $1,150\text{nm}$) とともに、CsCl モル分率が高くなる (LiCl モル分率が低くなる) に従い低下した。この傾向は、図 4.13 に示した $0.55\text{LiCl}-0.45\text{CsCl}$ と LiCl-KCl 共晶塩 ($0.59\text{LiCl}-0.41\text{KCl}$) 中の $15,000$, $8,500\text{cm}^{-1}$ (670 , $1,150\text{nm}$) の吸収も、LiCl モル分率が高い LiCl-KCl 共晶塩の方が吸収ピークのもル吸光係数が高くなっている。ここで、 CsCdBr_3 結晶中における U^{4+} 吸収の遷移エネルギーの同定結果²⁴⁾を参考に、これら吸収の遷移を確認すると、 $15,000\text{cm}^{-1}$ (670nm)、 $8,500\text{cm}^{-1}$ ($1,150\text{nm}$) の吸収は、それぞれ $5f^2 \rightarrow 5f^2$ 遷移の ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4 + {}^1\text{D}_2 + {}^3\text{P}_0$, ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_3 + {}^1\text{G}_4$, 図 4.13 中の $5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸収は ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ と推定される。この ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 遷移は、 U^{4+} のハイパーセンシティブ遷移に相当する。 Ho^{3+} や Nd^{3+} 等のランタニドイオンを中心に、配位子である塩化物イオンが 6 配位する八面体構造の錯イオンの吸収スペクトル特性では、溶媒塩の組成によってハイパーセンシティブ遷移による吸収のもル吸光係数 (振動子強度) が変化し、吸収ピークが重畳する等が報告²⁵⁾されており、これらの事象は対象イオンの錯体構造の対称性が崩れるためと推定される。仮に、 U^{4+} の錯イオン (UCl_6^{2-}) の対称性を同様に評価すると、図 4.13 に示したスペクトルの ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_2$ 遷移 ($5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸収) は、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{CsCl}$ 中と LiCl-KCl 共晶塩中とも吸収バンドの波長幅は同程度であるものの、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{CsCl}$ 中の方が LiCl-KCl 共晶塩中よりもモル吸光係数大きい。ここで、振動子強度は後述する式(5-20)に示すように屈折率を乗じて算出するが、両者の屈折率が概ね同程度と推定されること

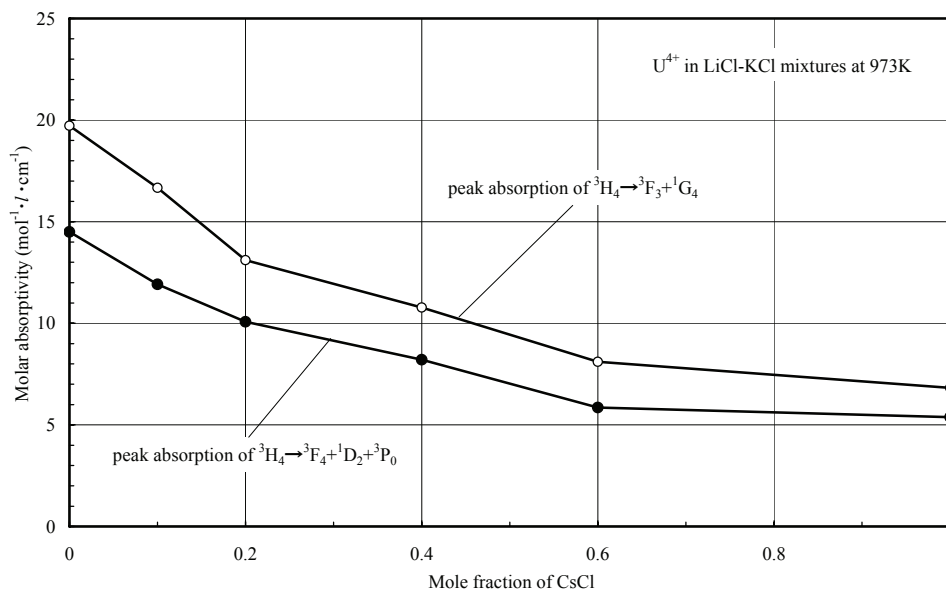


図 4.14 LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率と U^{4+} 吸収ピークの吸光係数の関係

から、0.55LiCl-0.45CsCl 中での振動子強度の方が大きく、対称性が LiCl-KCl 共晶塩中よりも崩れていると解釈できる。しかし、塩化物熔融塩中の Nd^{3+} の吸収スペクトル特性²⁶⁾から、LiCl 割合が増すほど溶存イオンの対称性が崩れると考えられることから、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 遷移 ($5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸収) は、非ハイパーセンシティブ遷移である可能性が高い。

今回の LiCl-CsCl 混合塩中では、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 遷移 ($5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸収) を確認できなかったが、図 4.13 の吸収ピークとモル吸光係数との関係を比べると、 $15,000$, $8,500\text{cm}^{-1}$ (670 , $1,150\text{nm}$) のモル吸光係数が大きい LiCl-KCl 共晶塩中のスペクトルは、 $5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸光係数が 0.55LiCl-0.45CsCl 中のスペクトルよりも小さいことが分かる。このことから、LiCl-KCl 混合塩中では LiCl モル分率が高くなるほど、 $15,000$, $8,500\text{cm}^{-1}$ (670 , $1,150\text{nm}$) のモル吸光係数が高くなっていることから、 $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{F}_2$ 遷移である $5,000\text{cm}^{-1}$ ($2,000\text{nm}$) の吸収は、LiCl モル分率の高い (CsCl モル分率が低い) 組成ほど小さくなると推定できる。

(2) U^{3+} の吸収スペクトル

測定試料は、上記(1)と同様に LiCl, CsCl を溶媒塩として分光セル付石英製分光測定用セルに入れ、 973K に加熱熔融してバックグラウンドのスペクトルを測定した。その後、 UCl_4 含有ペレットを添加し、図 4.1 に示したように電極類をセルに挿入して定電位電解により U^{4+} から U^{3+} へ還元して、図 4.15 に示す U^{3+} の吸収スペクトルを測定した。スペクトル測定を行った溶媒塩組成は、LiCl, 0.8LiCl-0.2CsCl, 0.6LiCl-0.4CsCl, 0.4LiCl-0.6CsCl, 0.2LiCl-0.8CsCl, CsCl である。

なお、 U^{3+} の吸収スペクトルは、 U^{4+} から U^{3+} への電解還元操作と吸収スペクトルの確認を繰り返し、後述する 4.2.2 で示す $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ よりも自然電位が十分に低い値を示すこと、及び U^{3+} の吸収ピーク増加が収束したことを確認した後、測定した。測定試料中の U^{3+} 濃度は、添加ペレット中の U^{4+} 濃度とペレット量、溶媒塩量、及び LiCl-CsCl 混合塩の密度データ²³⁾を基に算出し、この試料中の U^{3+} 濃度とスペクトルの吸光度からモル吸光係数を求めた。

U^{3+} による吸収は、図 4.15 に示すように、 $25,000 \sim 15,000\text{cm}^{-1}$ ($400 \sim 670\text{nm}$) に $5f^3 \rightarrow 5f^26d$ 遷移による巨大な吸収と、 $14,000 \sim 7,500\text{cm}^{-1}$ ($720 \sim 1,330\text{nm}$) に $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移による小さな吸収が観察できる。これら吸収遷移の同定は、Karbowiak らが報告した塩化物結晶における U^{3+} の吸収エネルギー遷移¹⁷⁻¹⁹⁾を基に推定した。 $25,000 \sim 15,000\text{cm}^{-1}$ ($400 \sim 670\text{nm}$) の吸収は、図 4.5 で示した 0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{3+} 吸収スペクトルと形状やモル吸光係数が類似し

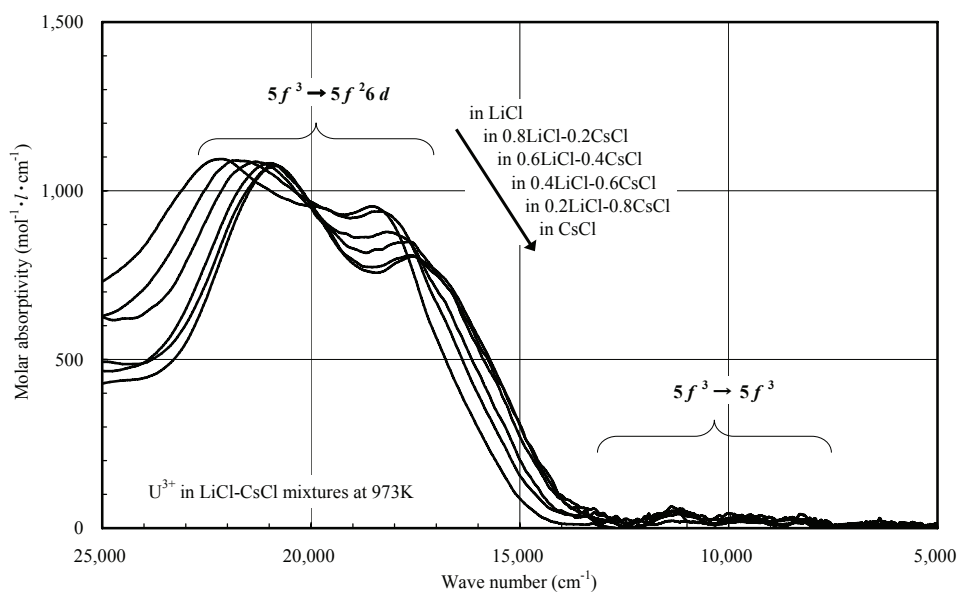


図 4.15 973K, LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+} 吸収スペクトル

ており, Suzuki らが報告した LiCl, CsCl 中の U^{3+} スペクトル⁹⁾と異なった。

図 4.15 に示した U^{3+} 吸収スペクトルの $5f^3 \rightarrow 5f^26d$ 遷移に着目して, 25,000 ~ 15,000 cm^{-1} (400 ~ 670nm) の吸収ピークの波形分離計算を行い, 図 4.16 に示す 22,000 cm^{-1} と 18,000 cm^{-1} に 2 つの大きなピークに分離した。そこで, これら 2 つの吸収ピークについて, LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率を横軸に整理すると, 図 4.17 に示すように, LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率が高く

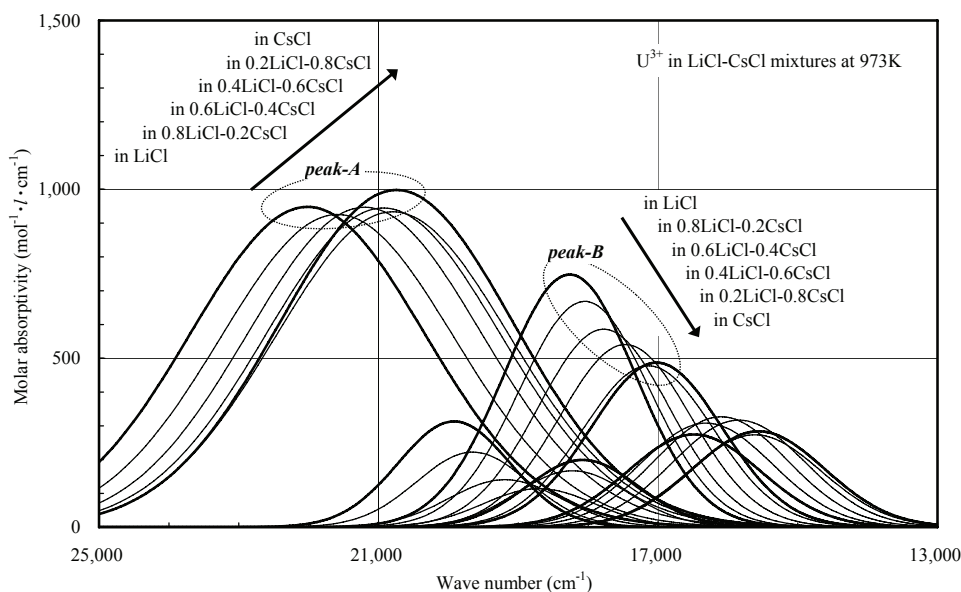


図 4.16 973K, LiCl-CsCl 混合塩中の U^{3+} 吸収 $5f^3 \rightarrow 5f^26d$ 遷移の波形分離

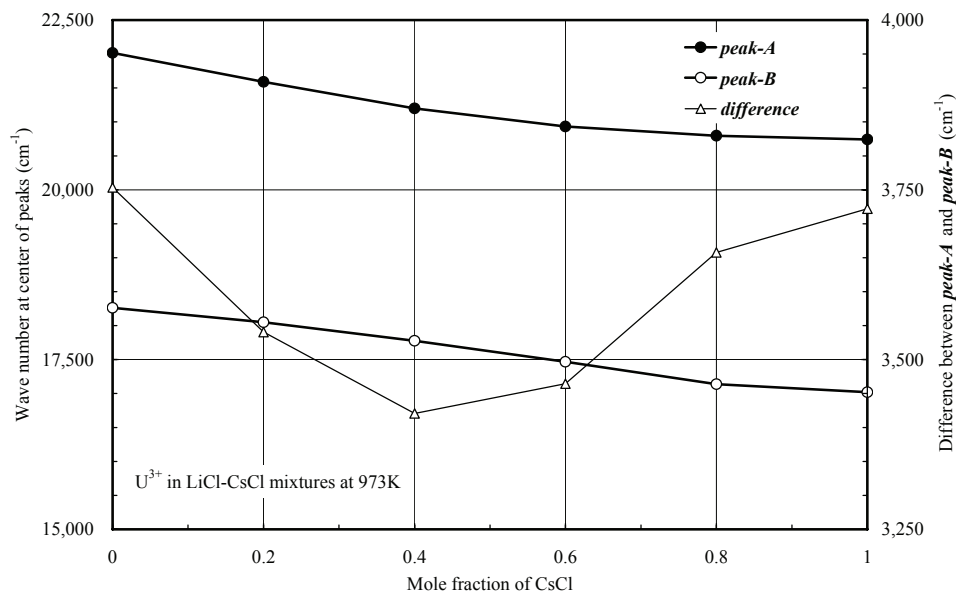


図 4.17 CsCl モル分率と U^{4+} 吸収 $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移ピークとの関係

なると吸収ピークは低エネルギー（低波数）側へシフトすることが分かった。

これら 22,000, 18,000 cm^{-1} の吸収は, Karbowskiak らが報告した $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 結晶中の $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移による U^{3+} 吸収スペクトルと結晶場の $5f^2 6d$ エネルギー準位¹⁹⁾から, $5f^2(^3H_4)-6d(t_{2g})^1(\Gamma_{7g})$, $5f^2(^3H_4)-6d(t_{2g})^1(\Gamma_{8g})$ のエネルギー準位を示すと推定される。これらエネルギー準位は, $\text{Cs}_2\text{LiYCl}_6$ 結晶中の方が $\text{Cs}_2\text{NaYCl}_6$ 結晶中より高いエネルギーを示す傾向にあり, LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+} 吸収スペクトルの $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移において, LiCl 割合が増すほど高いエネルギー（短波長）側に吸収ピークが現れる実験結果と一致した。

また, 図 4.17 に示すように 2 つの吸収ピークの波数差を求めると, CsCl モル分率に対して直線的でなく, 共晶組成となる 0.6LiCl-0.4CsCl において吸収ピークの波数差が最小となる傾向が認められた。

図 4.15 に示した 14,000~7,500 cm^{-1} (720~1,330nm) の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移については, 第 5 章で詳細に述べる。

4.2.2 LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$

アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ については, LiCl, CsCl, KCl, NaCl, 0.5NaCl-0.5KCl 中における $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ の温度依存性の式 (表 4.2)^{6,12)} が報告されており, 金属電解法で用いる LiCl-KCl 共晶塩中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ についても報告例^{8,27)}がある。なお, アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ へ

の影響を評価した事例は少なく、Smirnov らが示したアルカリイオン半径による計算式(4-5)⁶⁾では、図 4.11 に示したように 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ に関して式(4-5)の計算値と本研究の測定値は大きく異なる。

本研究では、アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ について、溶媒塩の組成及び温度による影響を把握するため、アルカリイオン半径¹³⁾の小さい LiCl (0.76Å) と大きい CsCl (1.67Å) の混合割合をパラメータに、LiCl-CsCl 混合塩中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を CV により求めた。

測定試料は、純度 99.99% の AAPL 製試薬 LiCl, CsCl を溶媒塩に用い、丸底石英製セルに UCl_4 とともに所定の溶媒塩組成となるように LiCl 及び CsCl を装荷し、973K に加熱溶融した後、各設定温度にて CV を行った。CV を行った溶媒塩組成は、LiCl, 0.9LiCl-0.1CsCl, 0.8LiCl-0.2CsCl, 0.6LiCl-0.4CsCl, 0.4LiCl-0.6CsCl, 0.2LiCl-0.8CsCl, CsCl である。

図 4.18 に CV により得られた LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を、図 4.19 に LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率に対する 973K の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を示す。いずれの溶媒塩組成においても、溶媒塩温度が高くなるに従って $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は上昇し、溶媒塩中の CsCl モル分率が高い溶媒塩組成ほど $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が低くなることが明らかとなった。

表 4.3 に、LiCl-CsCl 混合塩の各組成の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を示す。いずれの溶媒塩組成も、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性の傾きは同等であり、表 4.3 に示した 0.33NaCl-0.67CsCl, 0.59LiCl-0.41KCl 中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の傾きよりも若干大きな値を示した。また、表 4.3 に示した LiCl, CsCl の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の式について、

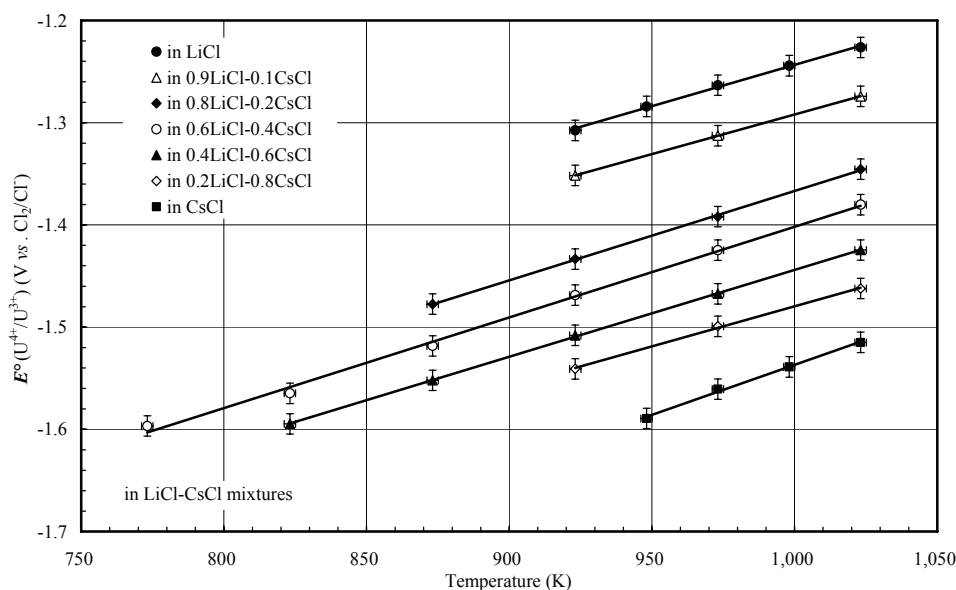


図 4.18 LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性

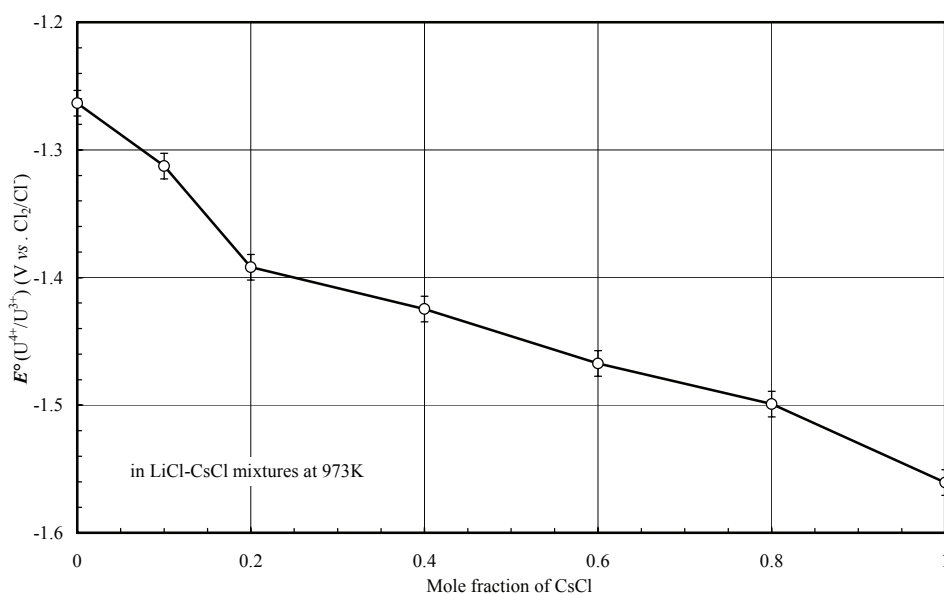


図 4.19 LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率に対する $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の変化

表 4.3 アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の比較

	$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)	
LiCl	$-2.053 + 8.091 \times 10^{-4}T$	923~1,023	
0.9LiCl-0.1CsCl	$-2.066 + 7.742 \times 10^{-4}T$	923~1,023	
0.8LiCl-0.2CsCl	$-2.242 + 8.751 \times 10^{-4}T$	873~1,023	
0.6LiCl-0.4CsCl	$-2.289 + 8.873 \times 10^{-4}T$	773~1,023	this study
0.4LiCl-0.6CsCl	$-2.294 + 8.498 \times 10^{-4}T$	823~1,023	
0.2LiCl-0.8CsCl	$-2.265 + 7.856 \times 10^{-4}T$	923~1,023	
CsCl	$-2.517 + 9.801 \times 10^{-4}T$	948~1,023	
0.33NaCl-0.67CsCl	$-2.094 + 6.639 \times 10^{-4}T \pm 0.007$	823~923	
LiCl	$-1.62 + 2.62 \times 10^{-4}T$	900~1,215	ref.6)
CsCl	$-1.62 + 0.70 \times 10^{-4}T$	1,025~1,190	
0.59LiCl-0.41KCl	$-1.902 + 6.104 \times 10^{-4}T$	673~823	ref.27)

Smirnov らの式⁶⁾と今回得られた式を比較すると、温度による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の傾きが極端に異なっており、アルカリ塩化物溶融塩において、Smirnov らが行った起電力測定⁶⁾により正確な $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を求めることは難しいと推定する。

$$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})_{\text{in LiCl-CsCl mix.}} = -2.607 + 8.473 \times 10^{-4}T - (0.098 \times 10^{-4}T - 0.402)/r_{\text{Me}^{+}} \pm 0.03 \quad (4-6)$$

LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を、Smirnov らの計算式(4-5)⁶⁾と同様に、平均アルカリイオン半径 (r_{Me^+} (Å)) と溶媒塩温度 (T (K)) から式(4-6)が導出される。ここで、式(4-6)の誤差を表 4.3 に示した各式との偏差から設定すると、最大で 28mV の偏差があるため、誤差を $\pm 30\text{mV}$ と標記した。

これらの結果から、平均アルカリイオン半径と溶媒塩温度をパラメータに、アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性を式として表示することは、乾式再処理プロセス設計へ提供するデータとして利便性があるが、算出値には大きな誤差が含まれており、プロセス設計の詳細な検討には適さない。

4.2.3 LiCl-CsCl 混合塩中での $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ と U^{4+} 、 U^{3+} 吸収スペクトルの関係

本節では、アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 及び U^{4+} 、 U^{3+} の吸収スペクトルへの影響について、LiCl-CsCl 混合塩の組成を対象に $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 及び U^{3+} 、 U^{4+} の吸収スペクトルを評価した。

測定実験の成果として、LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率が高い組成ほど、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が低くなる傾向が確認できた。また、Smirnov らが示したアルカリイオン半径と温度の関数で示した $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 計算式(4-5)⁶⁾を参考に LiCl-CsCl 混合塩での $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 計算式(4-6)を導出したが、測定値と最大 28mV の誤差があり、詳細な検討には使用できないと考えられる。

また、LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率による U^{3+} 吸収スペクトルへの影響は、CsCl モル分率が高くなるほど、 $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移による吸収ピークが低エネルギー（低波数）側へシフトすることが分かった。 U^{4+} 吸収スペクトルへの影響は、CsCl モル分率が高くなるほど、 $5f^2 \rightarrow 5f^2$ 遷移による吸収ピークの吸光度が小さくなることが分かった。

4.3 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ と U^{4+} , U^{3+} スペクトルの相関

本章では、酸化物電解法プロセスにおいて UO_2^{2+} と U^{4+} が共存する可能性があることから、0.33NaCl-0.67CsCl 中の $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 対の酸化還元反応を明らかにするため、電解分光法により 0.33NaCl-0.67CsCl 中の正確な $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ を求めるとともに、CV による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ との比較を行った。また、電解分光法において濃度算出に用いる 0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{3+} , U^{4+} の吸収スペクトル特性を求めた。さらに、アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 及び U^{4+} , U^{3+} の吸収スペクトルへの影響を評価するため、LiCl-CsCl 混合塩の組成を変えて $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 及び U^{3+} , U^{4+} 吸収スペクトル特性を求めた。

成果として、0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ よりも 0.5V 以上低く、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$, $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$, $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ 対の酸化還元反応へ影響することはないと考えられる。また、CV により得られる $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ は、電解分光測定により求めた正確な $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ と同等であることが分かった。アルカリ塩化物溶融塩の組成による $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ への影響は、平均アルカリイオン半径が大きな溶媒塩組成ほど、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が低くなる傾向が確認できたが、Smirnovらによるアルカリイオン半径の関数で示した $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 計算式(4-5)⁶⁾ は、測定値との誤差が大きく、また温度依存性の傾きも異なることから、詳細な検討への使用には適さないと考えられる。

また、0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{3+} 吸収スペクトルは、 U^{4+} スペクトルと比較して可視域で100倍以上のモル吸光係数を示すため、 U^{3+} と U^{4+} が共存した場合、可視スペクトル測定から U^{4+} 濃度を検出することはできないことが分かった。アルカリ塩化物溶融塩の組成による U^{3+} 吸収スペクトルへの影響は、アルカリイオン半径が大きい組成ほど、 $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移による吸収ピークが低エネルギー（低波数）側へシフトすることが分かった。 U^{4+} 吸収スペクトルへの影響は、アルカリイオン半径が大きい組成ほど、 $5f^2 \rightarrow 5f^2$ 遷移による吸収ピークの吸光度が小さくなることが分かった。

以上の $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ 及び U^{3+} , U^{4+} の吸収スペクトルの結果から、これらの相関を見ると、 $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ が高い値を示す溶媒塩組成は、 U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移による吸収ピークが高エネルギー側にシフトし、 U^{4+} の $5f^2 \rightarrow 5f^2$ 遷移による吸収ピークが大きくなる傾向にあることが明らかとなった。

参考文献

- 1) K.Fujii, A.Inoue, T.Namba, K.Sato, "Conceptual Design on Oxide Electrowinning Method for FR Fuel Cycle," *Proc.Global 2003 int. conf.*, New Orleans, U.S., Nov.16-20, 2003, p.756 (2003)
- 2) H.Kofuji, F.Sato, M.Myochin, S.Nakanishi, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, "Results and evaluation of the Pu tests of MOX deposition at RIAR," *Proc.Global 2005 int. conf.*, Tsukuba, Japan, Oct.9-13, 2005, paper No.342 (2005)
- 3) F.Sato, M.Fukushima, M.Myochin, T.Namba, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, T.Inagaki, "Effect of Ce ions on MOX codeposition in oxide-electrowinning reprocessing," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 675 (2005)
- 4) A.V.Bychkov, S.K.Vavolov, O.V.Skiba, P.T.Porodov, A.K.Pravdin, G.P.Popkov, "Pyroelectrochemical Reprocessing of Irradiated FBR MOX Fuel. III. Experiment on High Burn-up Fuel of the BOR-60 Reactor," *Proc. Global 1997 int. conf.*, Yokohama, Japan, Oct.5-10, 1997, Vol.2, p.912 (1997)
- 5) S.K.Vavilov, Yu.P.Savochikin, L.G.Babikov, P.T.Porodnov, O.V.Skiba, "Kinetics and Mechanism of Interaction of Carbon Materials and Uranyl in Molten Sodium Chloride-Cesium Chloride Eutectic Salt," *Rasplavy*, No.2, p.27 (1994) [in Russian]
- 6) M.V.Smirnov, V.Ya.Kudryakov, B.E.Komarov, A.B.Saryulev, "Equilibrium Potential of U(IV)-U and Redox Potential of U(IV)-U(III) in Alkali Metallic Chloride melts," *Elektrokhimiya*, **15** [2], 269 (1979) [in Russian]
- 7) B.P.Reddy, S.Vandarkuzhali, T.Subranian, P.Venkatesh, "Electrochemical studies on the redox mechanism of uranium chloride in molten LiCl-KCl eutectic," *Electrochimica Acta*, **49**, 2471 (2004)
- 8) O.Shirai, T.Iwai, Y.Suzuki, Y.Sakamura, H.Tanaka, "Electrochemical behavior of actinide ions in LiCl-KCl eutectic melts," *J. Alloys Compd.*, **271-273**, 685 (1998)
- 9) S.Suzuki, A.Sato, K.Tanaka, "Absorption spectra of Trivalent Uranium in Fused Alkali chloride," *J. Japan Inst. Metals*, **35** [6], p.589 (1971) [in Japanese]
- 10) D.M.Gruen, R.L.McBeth, "Oxidation States and Complex, Ions of Uranium in Fused Chlorides and Nitrates," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **9**, 290 (1959)
- 11) V.A.Volkovich, A.I.Bhatt, I.May, T.R.Griffiths, R.C.Theid, "A Spectroscopic Study of Uranium Species Formed in Chloride Melts," *Proc. ACTINIDE 2001 int. conf.*, Hayama, Japan, Nov.4-9, 2001, *J. Nucl. Sci. Technol.*, Supplement 3, 595 (2002)
- 12) M.V.Smirnov, O.V.Skiba, "Cathodic Process of UCl_3 , UCl_4 and UO_2Cl_2 in Molten NaCl-KCl by electrolysis," *Works of the Electrochemistry Institute of the Ural division of the USSR Science Academy*, Issue 4, p.17 (1963) [in Russian].
- 13) D.R.Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 82nd ed., CRC Press, section12, p.14 (2001-2002)

- 14) D.M.Gruen, R.L.McBeth, "Uranium Tetrachloride – Aluminum Trichloride Vaper Complex," *J. Inorg. Nucl. Chem. Letter*, **4**, 299 (1968)
- 15) S.Gutniak, M.Taube, "Electronic absorption spectra of uranium (IV) chlorides in some organic solvents and fused chlorides," *Spectrochimica Acta*, **20**, 1627 (1964)
- 16) G.Landresse, "DESCRIPTION ET PERFORMANCES D'UNE INSTALLATION POUR L'ETUDE DES SELS FONDUS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSOROTION," *Anal. Chim. Acta*, **56**, 27 (1971) [in French]
- 17) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, S.Hubert, E.Simon, W.Strek, "Analysis of absorption and luminescence spectra of U^{3+} doped Cs_2NaYCl_6 and Cs_2LiYCl_6 single crystals," *J. Chem. Phys.*, **108** [24], 10181 (1998)
- 18) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, "Spectral intensities of U^{3+} ions doped in $LaCl_3$ single crystals," *Molecular Physics*, **101** [7], 971 (2003)
- 19) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, " $5f^N - 5f^{N-1}6d$ Transitions of U^{3+} and U^{4+} Ions in High -symmetry Sites," *J. Phys. Chem. A*, **108** [30], 6397 (2004)
- 20) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, "Synthesis and characterization of strontium pentachlorouranate(III) and dibarium heptachlorouranate(III)," *J. Alloys Compd.*, **271-277**, 863 (1998)
- 21) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, "Synthesis and characterization of cesium tetrachlorouranate(III) and dicaesium lithium hexachlorouranate(III)," *J. Alloys Compd.*, **275-277**, 848 (1998)
- 22) M.Karbowiak, J.Drozdzyński, Z.Gajek, "Absorption spectrum analysis of uranium trichloride heptahydrate," *J. Alloys Compd.*, **323-324**, 678 (2001)
- 23) G.J.Janz, R.P.T.Tomkins, C.B.Allen, J.R.Downey,Jr, G.L.Gardner, U.Krebs, S.K.Singer, "Molten Salts : Volume 4, Part 2, Chloride and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4** [4], 871 (1975)
- 24) M.Karbowiak, A.Mech, J. Drozdzyński, "Absorption spectrum and crystal-field analysis of U^{4+} ions in $CsCdBr_3$ single crystals," *Chemical Physics*, **308**, 135 (2005)
- 25) A.Chrissanthopoulos, G.N.Papatheodorou, "Temperature dependence of the $f \leftarrow f$ hypersensitive transitions of Ho^{3+} and Nd^{3+} in molten salts solvents and the $LaCl_3$ -KCl melts," *J. Molecular Structure*, **782**, 130 (2006)
- 26) T.Fujii, T.Nagai, N.Sato, O.Shirai, H.Yamana, "Electronic Absorption Spectra of Lanthanides in a Molten Chloride, II. Absorption Characteristics of Neodymium(III) in Various Molten Chlorides," *J. Alloys Compd.*, **393(1-2)**, L1 (2005)
- 27) P.Masset, D.Bottomley, R.Konings, R.Malmbeck, A.Rodrigues, J.Serp.J.-P.Glatz, "Electrochemistry of Uranium in Molten $LiCl$ - KCl Eutectic," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [6], A1109 (2005)

第5章 溶融塩組成によるウランイオンの熱力学的安定性の変化 についての研究

アルカリ塩化物溶融塩の組成によって、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対、 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 対の酸化還元特性やこれらのイオンの吸収スペクトル特性が変化することを前章までに述べた。これらの変化は、溶存イオンの錯体構造等が溶媒塩組成によって影響を受けているためと考えられる。

本研究では、アルカリ塩化物溶融塩の組成による U^{3+} 、 U^{4+} の熱力学的安定性の変化を把握するため、 U^{3+}/U 対の析出電位を測定し、前章までに示した電気化学的及び分光学的データを含めた検討を行った。また、 U^{3+} と同じf電子数をもつランタニドイオンである Nd^{3+} を対象にこれら特性の比較を行った。

5.1 LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+}/U 対の析出電位の変化

LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+}/U 対の析出電位の変化を把握するため、CsCl モル分率をパラメータに LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+}/U 析出反応の CV を行い、LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率に対する U^{3+}/U 析出ピーク電位の相対的な変化を評価した。

5.1.1 CV による U^{3+}/U 析出特性測定における電位掃引速度の選定

CV は、内径 13mm ϕ の石英製丸底管に LiCl-CsCl 混合塩及び UCl_4 を装荷し、973K に加熱溶融後、1mm ϕ タングステン作用極、3mm ϕ グラファイト対極、銀／塩化銀参照極を挿入して、設定温度毎に行った。ここで、銀／塩化銀参照極に用いたパイレックス管内の AgCl 含有溶媒塩は、測定対象の溶媒塩と同じ組成とし、塩化銀濃度を 4.85mol% に調整した。また、測定試料中の UCl_4 濃度は、0.15～0.78mol% の範囲であり、溶媒塩と UCl_4 の装荷量と溶媒塩の密度から算出した。CV は、 UCl_4 を溶解した状態、すなわち U^{4+} の状態から電位掃引し、 $\text{U}^{4+} \rightarrow \text{U}^{3+} \rightarrow \text{U}^0$ の二段階還元過程を観察した。 U^{3+} の析出電位については、第二還元波のピーク電位を用いて考察した。

CV による析出反応の還元波から U^{3+}/U 析出反応の標準酸化還元電位（以下、 $E^\circ(\text{U}^{3+}/\text{U})$ ）を求める場合、析出反応が可逆である場合と不可逆反応の場合では、 $E^\circ(\text{U}^{3+}/\text{U})$ の評価式が異なる。 U^{3+}/U 析出反応はやや非可逆性を含む（準可逆）が、準可逆反応の析出電位の定量的評価には多くの電気化学パラメータの同定が必要となり、困難さを伴う。このため、近似的に可逆反応として解析出来るような測定条件を見出す必要がある。 U^{4+} の状態から CV により $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 酸化還元反応を経て U^{3+}/U 析出反応を測定する場合も同様である。

析出反応の CV 理論によれば、析出ピーク電位（以下、 E_p ）と析出ピーク半

波電位（以下、 $E_{p/2}$ ）の電位差 $E_p - E_{p/2}$ は、表 5.1 の関係式で示される¹⁾。ここで、 α は溶存イオンの移行係数、 n は反応に寄与する電子数を示し、 U^{3+}/U 析出溶解反応では $n=3$ となる。

表 5.1 析出反応における $E_p - E_{p/2}$ ¹⁾

	$E_p - E_{p/2}$ (V)
reversible	$-0.774RT/nF$
irreversible	$-1.859RT/\alpha nF$

U^{3+}/U 析出反応を可逆反応と近似できるような電位掃引速度を確認するため、掃引速度を 0.1, 0.2, 0.5, 1.0V/s と変えて CV を行った。図 5.1 に 973K, LiCl 中における U^{3+}/U 析出反応について得られた CV 測定結果を示す。 U^{3+}/U 析出反応によるカソード電流は $-2.6V$ から増加し、 $-2.62 \sim -2.65V$ の範囲にカソードピークが現れ、 $-2.5V$ に現れた大きなアノードピークは溶解反応を示す。なお、図 5.1 中の $-1.4 \sim -1.2V$ の範囲に現れた酸化還元反応は、第 4 章で述べた U^{4+}/U^{3+} の酸化還元反応であり、図 4.18 及び表 4.3 に示した U^{4+}/U^{3+} の標準酸化還元電位 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ と一致することを確認した。

今回の CV による U^{3+}/U 析出反応の析出ピーク電位差 $E_p - E_{p/2}$ は、電位掃引速度の平方根の逆数に対して図 5.1 中の挿入図に示す関係となり、電位掃引速

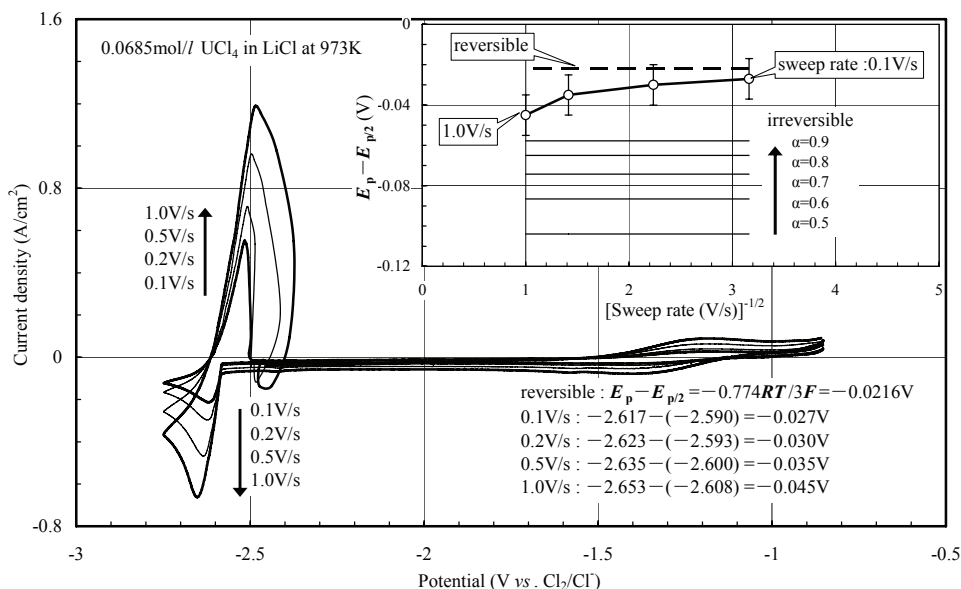


図 5.1 電位掃引速度をパラメータとする 973K, LiCl 中の U^{3+}/U 析出溶解反応の CV 測定結果（挿入図：電位掃引速度と $E_p - E_{p/2}$ の関係）

度が遅いほど、 $E_p - E_{p/2}$ は小さくなり、可逆反応に関する $E_p - E_{p/2}$ の理論値である $-0.022V$ (表 5.1 から算出) に接近することが分かった。電位掃引速度が十分遅い $0.1V/s$ 付近において、 $E_p - E_{p/2}$ の値はほぼ一定値 ($-0.027V$) となり、その条件で析出反応は可逆反応として近似的に解析できると判断した。同様に、今回 CV を行った $LiCl$ - $CsCl$ 混合塩の各組成について、電位掃引速度と $E_p - E_{p/2}$ の関係性を評価し、同様の結論を得た。以上のことから、本研究の U^{3+}/U 析出反応の評価は、電位掃引速度 $0.1V/s$ の CV 測定結果を基に行った。

5.1.2 $LiCl$ - $CsCl$ 混合塩の組成による U^{3+}/U 析出ピーク電位の変化

図 5.2 に、溶媒塩温度をパラメータに、電位掃引速度 $0.1V/s$ での CV 測定結果を示す。溶媒塩の温度が高くなるに伴い、 U^{3+}/U 析出反応のカソードピーク電位及び溶解反応のアノードピーク電位は貴側にシフトすることが確認できる。

水溶液系についての析出反応の理論によると、CV による析出反応のピーク電位 E_p と、標準酸化還元電位 $E^\circ(U^{3+}/U)$ は、式(5-1)²⁾により関係付けられる。ここで、 C_o はイオン濃度(mol/l)、 f_o はイオンの活量係数を示し、 vt は電位掃引速度による補正項である。

$$E_p = E^\circ + \frac{RT}{nF} \times \ln(f_o C_o) - vt \quad (5-1)$$

$$vt = 0.854 \times \frac{RT}{nF}$$

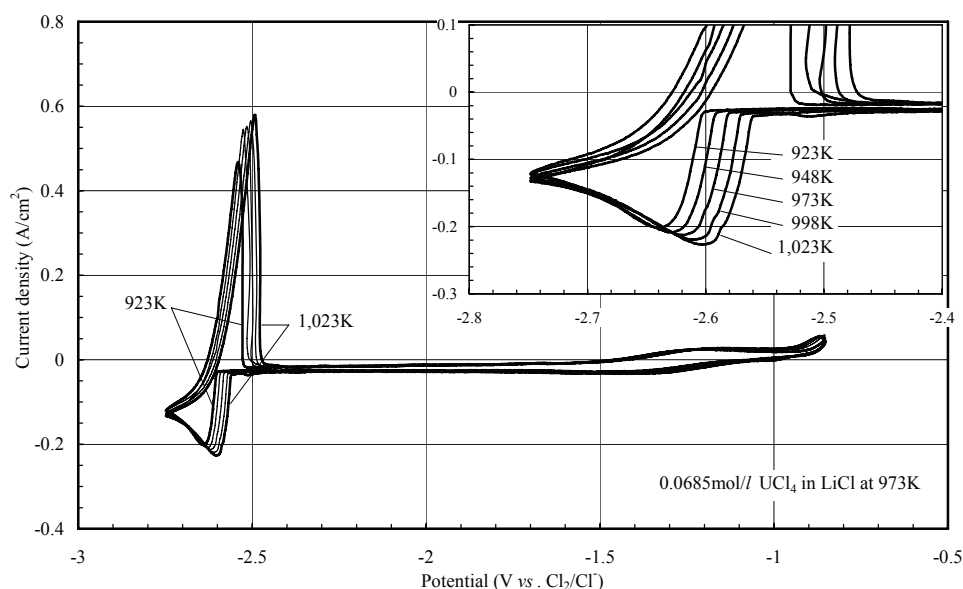


図 5.2 $LiCl$ 中における U^{3+}/U 析出溶解反応の CV 測定結果

塩化物溶融塩系では、溶質の化学活量や活量係数を体積モル濃度に基づいて表すことは適切でなく、モル分率で表すべきであるが、モル濃度で定義される式(5-1)をそのまま塩化物溶融塩系に適用することは不適切である。一方、塩化物溶融塩系での析出反応に関わる還元電流と電位の関係、及び析出ピーク電位と標準酸化還元電位の関係については、理論式を導出した報告³⁾はあるが、実験的な確証を含めて汎用されているものはない。このため、CVの析出ピークから標準酸化還元電位 E° を正確に決定することには問題がある。

このため、本研究では、電位の絶対値評価を行わず、CVによる析出電位から得られる見かけ上の酸化還元電位を定義して、その相対変化についての評価を行うこととした。

Masset らは LiCl-KCl 共晶塩中の U^{3+}/U 対の析出特性³⁾について、見かけ上の酸化還元電位（以下、 $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ ）を、 $E^\circ(U^{3+}/U)$ と U^{3+} の活量係数 $f_{U^{3+}}$ の関係式(5-2)で定義している。本研究では、濃度項 X にモル分率を用いて、式(5-1)と同様の関係から、析出ピーク電位 E_p と $E^\circ(U^{3+}/U)$ の関係を式(5-3)のように表す。また、式(5-2)の定義により、 $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ と E_p の関係式(5-4)が得られる。参考のために、表 5.2 に、Masset ら³⁾が CV により求めた $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ の式、及び Roy ら⁴⁾、Smirnov⁵⁾が起電力測定により求めた $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ の式とともに示す。

$$E^{\circ*}(U^{3+}/U) = E^\circ(U^{3+}/U) + RT/3F \times \ln(f_{U^{3+}}) \quad (5-2)$$

$$E_p = E^\circ(U^{3+}/U) + RT/3F \times \ln(f_{U^{3+}}X) - 0.854 \times RT/3F \quad (5-3)$$

$$E_p = E^{\circ*}(U^{3+}/U) + RT/3F \times \ln(X) - 0.854 \times RT/3F \quad (5-4)$$

表 5.2 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$

	$E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)	
0.59LiCl-0.41KCl	$-3.099 + 7.689 \times 10^{-4}T$	673~823	ref.3)
0.59LiCl-0.41KCl	$-2.916 + 5.8 \times 10^{-4}T$	673~723	ref.4)
0.6LiCl-0.4KCl	$-2.84 + 5.4 \times 10^{-4}T$	673~883	
LiCl	$-2.83 + 6.0 \times 10^{-4}T$	903~1,008	
NaCl	$-2.99 + 6.7 \times 10^{-4}T$	1,103~1,233	ref.5)
KCl	$-3.12 + 7.1 \times 10^{-4}T$	1,103~1,233	
CsCl	$-3.18 + 7.4 \times 10^{-4}T$	973~1,093	

本研究では、 U^{4+} の状態から電位掃引を行っているため、式(5-4)をそのまま適用することはできない。しかしながら、 U^{4+} のモル分率を X に適用し、 E_p から近似的に $U^{3+} \rightarrow U^0$ の見かけ上の酸化還元電位を推測することは可能である。 U^{4+}

のモル分率を式(5-4)に適用した場合、バルク塩中に U^{3+} が存在せずイオンの移動が U^{4+} に依存していることや、電極表面において U^{3+} が過渡的に蓄積した状態で、 $U^{3+} \rightarrow U^0$ の反応が進むこと等によって、 E_p は、本来の U^{3+} からのピーク電位にバイアス（以下、 B ）が加わった状態で観測される。この B は、電位掃引速度や濃度が一定であれば、大きくは変動しないと考えられ、また溶媒塩組成にも大きくは依存しないと考えられるため、本研究において観測した E_p は近似的に式(5-5)のように表すことができる。ここで、 X は U^{4+} のバルク塩中モル分率である。

$$E_p = E^{\circ*}(U^{3+}/U) + RT/3F \times \ln(X) - 0.854 \times RT/3F + B \quad (5-5)$$

$$\begin{aligned} E^{A*}(U^{3+}/U) &= E^{\circ*}(U^{3+}/U) + B \\ &= E_p - RT/3F \times \ln(X) + 0.854 \times RT/3F \end{aligned} \quad (5-6)$$

観測値 E_p を式(5-5)に適用して求まる $E^{\circ*}(U^{3+}/U) + B$ を、 $E^{\circ*}(U^{3+}/U)$ の相対的な変化を表す指標として用いることとした。この関係は、式(5-6)により表される。すなわち、測定試料中の UCl_4 のモル分率を X として、観測された析出ピーク電位 (E_p) から、見かけ上の U^{3+}/U 析出電位（以下、 $E^{A*}(U^{3+}/U)$ ）を求め、この LiCl-CsCl 混合塩の組成による相対変化を評価することとした。

上記の手順に従い、LiCl-CsCl 混合塩（CsCl モル分率：0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1）中における $E^{A*}(U^{3+}/U)$ の温度依存性を図 5.3 に示す。LiCl-CsCl 混合塩中の $E^{A*}(U^{3+}/U)$ は、いずれの組成においても、温度が高くなるに従い上昇する傾向を示した。また、 $E^{A*}(U^{3+}/U)$ の温度依存性を定式化し、表 5.3 にまとめた。温度依存性の傾きは LiCl や CsCl の単体塩の方が混合塩組成よりも大きい傾向を示し、反対に切片は単体塩の方が混合塩組成よりも低い傾向が見られる。

表 5.3 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^{A*}(U^{3+}/U)$

	$E^{A*}(U^{3+}/U)$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)
LiCl	$-3.213 + 8.003 \times 10^{-4} T$	923~1,023
0.9LiCl-0.1CsCl	$-3.189 + 8.037 \times 10^{-4} T$	923~1,023
0.8LiCl-0.2CsCl	$-3.198 + 8.096 \times 10^{-4} T$	923~1,023
0.6LiCl-0.4CsCl	$-3.128 + 7.110 \times 10^{-4} T$	773~1,023
0.4LiCl-0.6CsCl	$-3.103 + 6.588 \times 10^{-4} T$	823~1,023
0.2LiCl-0.8CsCl	$-3.188 + 7.214 \times 10^{-4} T$	923~1,023
CsCl	$-3.313 + 7.703 \times 10^{-4} T$	948~1,023

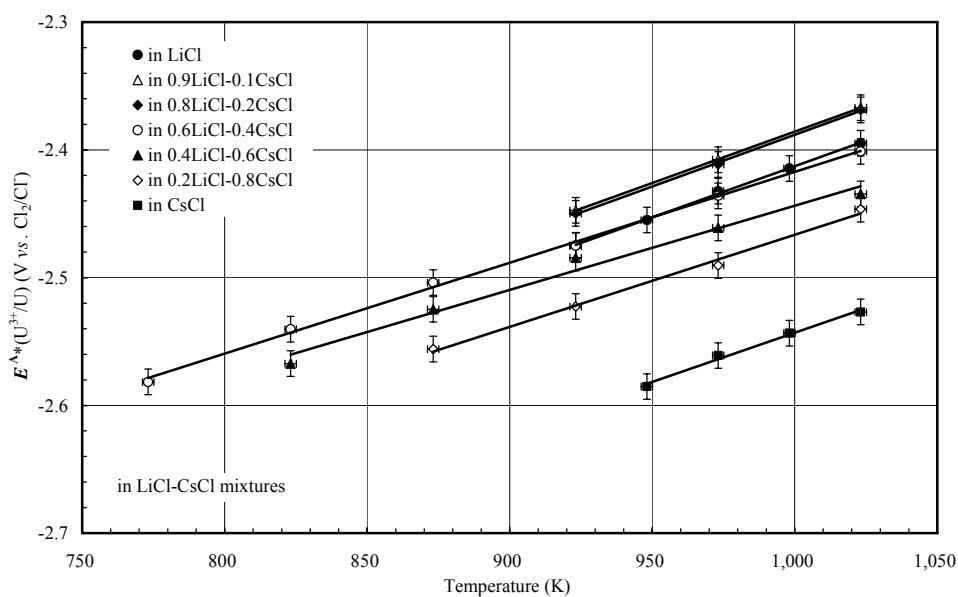


図 5.3 LiCl-CsCl 混合塩中における $E^A*(U^{3+}/U)$ の温度依存性

次に、973K での $E^A*(U^{3+}/U)$ の CsCl モル分率依存性を図 5.4 に示す。全体的に LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率が高い組成ほど $E^A*(U^{3+}/U)$ が低くなる傾向が見られものの、CsCl モル分率が低い組成では、LiCl 中の $E^A*(U^{3+}/U)$ よりも 0.9LiCl-0.1CsCl, 0.8LiCl-0.2CsCl 中の方が高い値を示した。また、図 5.4 中の 2 本の破線で示すように、LiCl や CsCl の単体塩中の $E^A*(U^{3+}/U)$ よりも、混合塩組成の方が高い値を傾向が見られた。

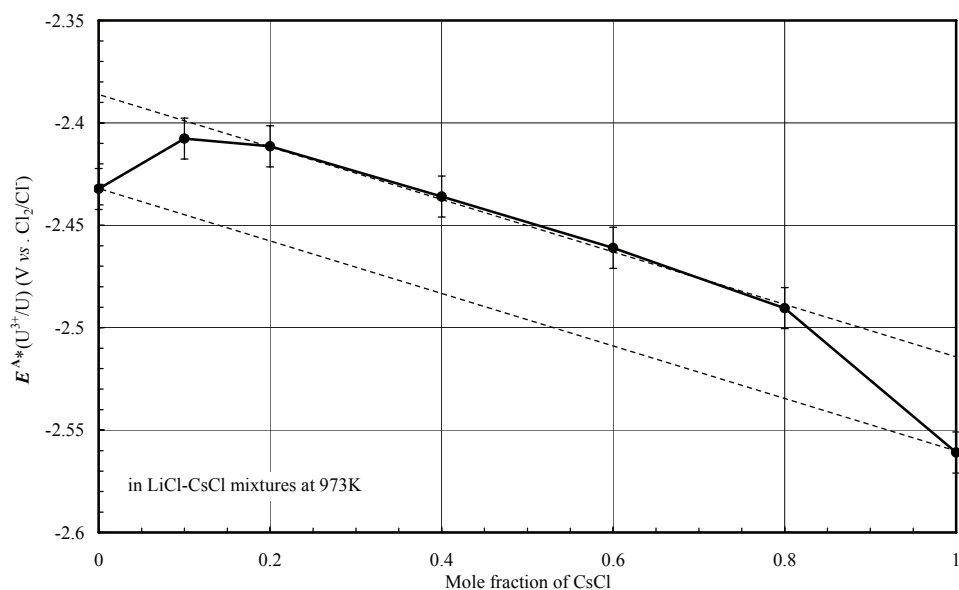


図 5.4 973K での LiCl-CsCl 混合塩中の $E^A*(U^{3+}/U)$ の CsCl モル分率依存性

5.1.3 LiCl-CsCl 混合塩の組成による Nd^{3+}/Nd 析出電位の変化

ここでは、5.1.2 で求めた $E^A(\text{U}^{3+}/\text{U})$ の特性と比較するため、 U^{3+} と同じ f 電子数を有する Nd^{3+} を対象に、LiCl-CsCl 混合塩の組成による Nd^{3+}/Nd 析出電位への影響を CV により調べた。

CV 測定方法等は、5.1.2 と同様に行った。なお、CsCl モル分率が 0.5 以上の LiCl-CsCl 混合塩中での Nd^{3+}/Nd 析出反応は、アルカリ金属の析出反応と重なるため、温度依存性については、LiCl, 0.8LiCl-0.2CsCl, 0.6LiCl-0.4CsCl の組成のみ実施した。また、973K の温度条件のみ、CsCl モル分率が 0, 0.14, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6 の LiCl-CsCl 混合塩について CV による Nd^{3+}/Nd 析出反応を測定した。 Nd^{3+}/Nd 析出反応の CV 測定結果では、3 価から金属への直接還元を観測できるので、式(5-4)によって $E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ を求めることができる。

CV により求めた LiCl-CsCl 混合塩中の $E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の温度依存性を、図 5.5 及び表 5.4 に示す。 $E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の温度依存性は、 $E^A(\text{U}^{3+}/\text{U})$ と同様、温度が高くなるに従い上昇する傾向を示す。

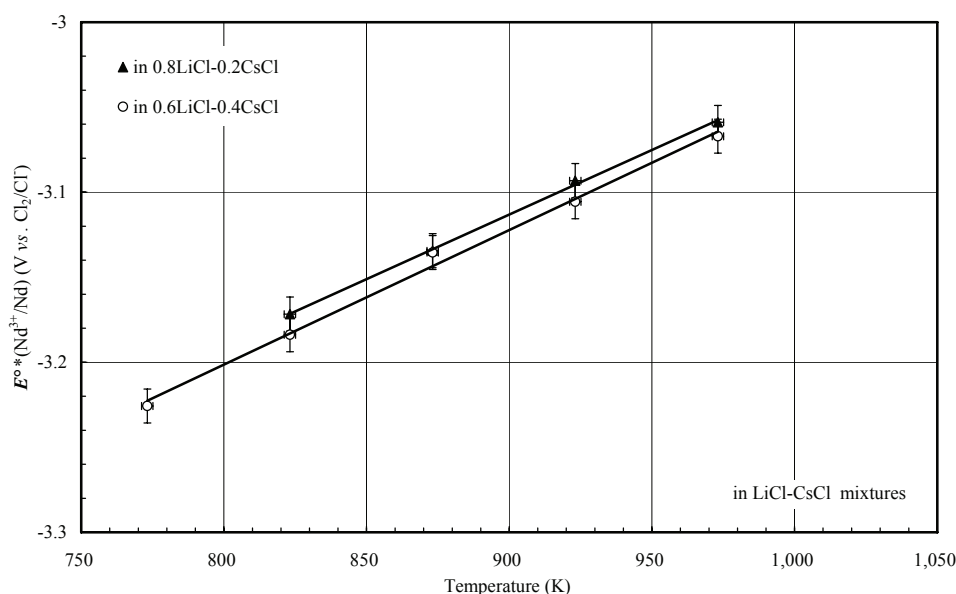


図 5.5 LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の温度依存性

表 5.4 LiCl-CsCl 混合塩中における $E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$

	$E^\circ(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)
LiCl	$-3.676 + 5.989 \times 10^{-4} T$	923~998
0.8LiCl-0.2CsCl	$-3.797 + 7.594 \times 10^{-4} T$	923~973
0.6LiCl-0.4CsCl	$-3.834 + 7.911 \times 10^{-4} T$	773~973

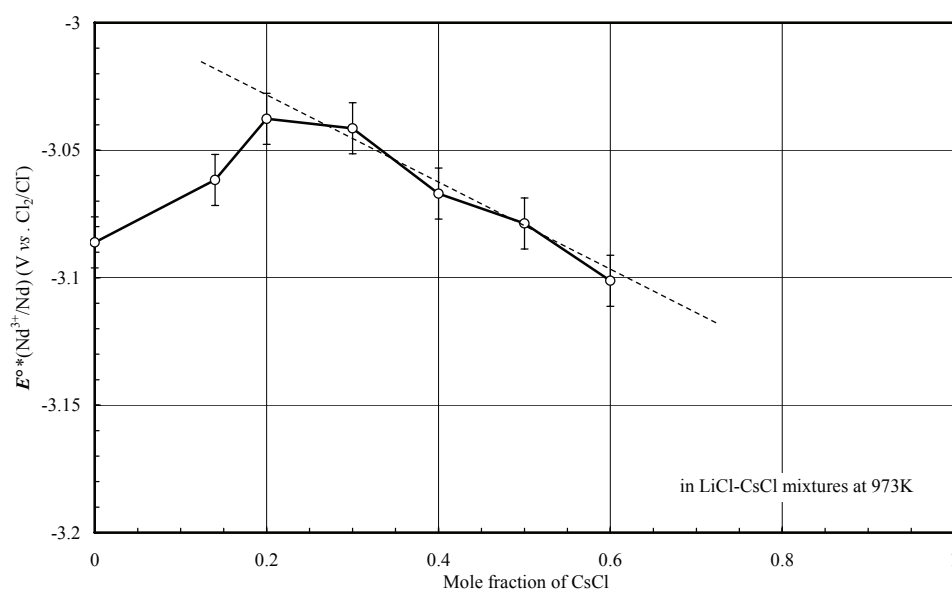


図 5.6 973K での LiCl-CsCl 混合塩中の $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の CsCl モル分率依存性

次に、973K における $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の CsCl モル分率依存性を図 5.6 に示す。CsCl モル分率に対する $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ の傾向は、 $E^{\text{A}*}(\text{U}^{3+}/\text{U})$ の傾向と類似しており、LiCl のような単体塩よりも混合塩組成の方が高くなり、CsCl のモル分率の増加に従って低下する傾向を示した。

5.2 U^{3+} 及び Nd^{3+} の熱力学的な安定性について

5.1 節で求めた LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+}/U 及び Nd^{3+}/Nd 析出反応の見かけ上の電位 $E^A*(U^{3+}/U)$, $E^{\circ}*(Nd^{3+}/Nd)$ の変化傾向から, LiCl-CsCl 混合塩中に溶解した状態の UCl_3 及び $NdCl_3$ の標準生成自由エネルギー変化, 標準生成エンタルピー変化, 標準生成エントロピー変化等の, 溶媒塩の組成による影響を評価する。

5.2.1 LiCl-CsCl 混合塩中での U^{3+} 及び Nd^{3+} の過剰自由エネルギー変化

溶媒塩中に溶存する UCl_3 及び $NdCl_3$ の標準生成自由エネルギー変化を $\Delta G_f^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt}$ 及び $\Delta G_f^{\circ}*(NdCl_3)_{in\ melt}$ で表す。これらは, それぞれの単体金属及び塩素ガスが標準状態において反応して “LiCl-CsCl 混合塩中に溶解した状態の UCl_3 及び $NdCl_3$ (以後, $(MCl_3)_{in\ melt}$)” を生成する際の自由エネルギー変化である。

塩素ガス電極を基準とした析出電位 $E^{\circ}*(U^{3+}/U)$ 及び $E^{\circ}*(Nd^{3+}/Nd)$ は, $\Delta G_f^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt}$ 及び $\Delta G_f^{\circ}*(NdCl_3)_{in\ melt}$ と, 式(5-7)～(5-8)によって関係付けられる。また, 見かけ上の電位 $E^A*(U^{3+}/U)$ についても, バイアスを含む仮想的な生成自由エネルギー変化として定義される $\Delta G^{\circ A}*(UCl_3)_{in\ melt}$ と, 式(5-9)によって関係付けられる。

$$\Delta G^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt} = -3FE^{\circ}*(U^{3+}/U) \quad (5-7)$$

$$\Delta G^{\circ}*(NdCl_3)_{in\ melt} = -3FE^{\circ}*(Nd^{3+}/Nd) \quad (5-8)$$

$$\Delta G^{\circ A}*(UCl_3)_{in\ melt} = -3FE^A*(U^{3+}/U) \quad (5-9)$$

式(5-6)より, $\Delta G^{\circ A}*(UCl_3)_{in\ melt}$ と $\Delta G^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt}$ は次式(5-10)の関係となる。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ A}*(UCl_3)_{in\ melt} &= -3F \times (E^{\circ}*(U^{3+}/U) + B) \\ &= \Delta G^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt} - 3FB \end{aligned} \quad (5-10)$$

次に, LiCl-CsCl 混合塩中に溶解した状態の UCl_3 及び $NdCl_3$ の自由エネルギー状態と, 液体状態での UCl_3 及び $NdCl_3$ の自由エネルギー状態の差を, 過剰自由エネルギー変化と称し, 次式(5-11), (5-12)で定義する。

$$\Delta G^{ex}(UCl_3)_{in\ melt} = \Delta G^{\circ}*(UCl_3)_{in\ melt} - \Delta G_f^{\circ}(UCl_3)_{liq} \quad (5-11)$$

$$\Delta G^{ex}(NdCl_3)_{in\ melt} = \Delta G^{\circ}*(NdCl_3)_{in\ melt} - \Delta G_f^{\circ}(NdCl_3)_{liq} \quad (5-12)$$

ここで, $\Delta G_f^{\circ}(UCl_3)_{liq}$ 及び $\Delta G_f^{\circ}(NdCl_3)_{liq}$ は, 液体状態の各塩化物単体の標準

生成自由エネルギー変化である。UCl₃については、バイアスを含んだ見かけ上の生成自由エネルギー変化である $\Delta G^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ しか得られないので、過剰自由エネルギー変化の相対的な変化を評価するために用いる見かけ上の過剰自由エネルギー変化 $\Delta G^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ を次式(5-13)で定義する。

$$\Delta G^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} = \Delta G^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} - \Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{UCl}_3)_{\text{liq}} \quad (5-13)$$

$\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{UCl}_3)_{\text{liq}}$ 及び $\Delta G_{\text{f}}^{\circ}(\text{NdCl}_3)_{\text{liq}}$ については、熱力学データベース MALT2⁶⁾を用いて、UCl₃、NdCl₃ の液体について計算して求めた。実験温度が各塩化物単体の融点より低いケースについては、UCl₃、NdCl₃ の液体状態の標準生成自由エネルギー変化を与える式を当該温度まで外挿して計算した。この状態は、仮想的な過冷却状態に相当する。図 5.7 に、973K における $\Delta G^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ 及び $\Delta G^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ の、LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率依存性を示す。負の過剰自由エネルギー変化は、UCl₃ や NdCl₃ を溶媒塩に溶解する際に発生する付加的な安定化に相当するもので、塩化物単体を基準とした場合の活量係数に相当する。

図 5.7 に示すように、LiCl-CsCl 混合塩中での UCl₃ 及び NdCl₃ の過剰自由エネルギー変化は、CsCl モル分率が高いほど負の大きな値を示す傾向にあることが分かる。また、UCl₃ については、純粋な CsCl 中で最も大きな負の値を示すことが分かる。さらに、純粋な LiCl 中での過剰自由エネルギー変化は、CsCl モル分率の低い LiCl-CsCl 混合塩中よりもやや負に大きくなることが分かる。

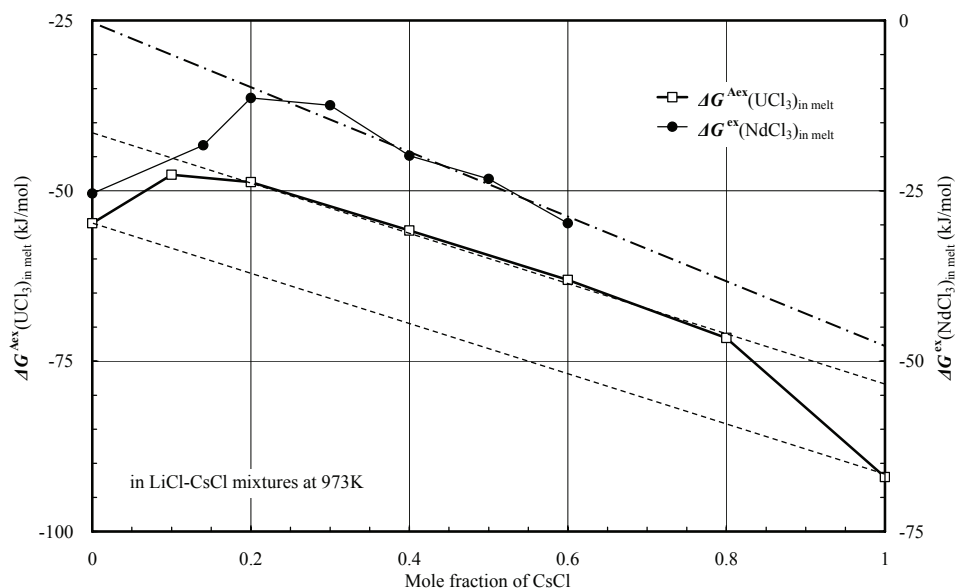


図 5.7 CsCl モル分率に対する $\Delta G^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$, $\Delta G^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ の変化

すなわち、LiCl-CsCl 混合塩中では、CsCl モル分率が高いほど U^{3+} や Nd^{3+} はより安定化され、析出電位が負側に大きくなっていることが分かる。溶存イオンに対する塩素イオンや周辺に存在するアルカリイオンからの相互作用の程度が、単体アルカリ塩化物中と混合塩組成では異なることが示唆される。

5.2.2 LiCl-CsCl 混合塩中での U^{3+} 及び Nd^{3+} の過剰エンタルピー変化

$\Delta G^{\circ A*}(UCl_3)_{in\ melt}$ と $\Delta G^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt}$ の温度依存性の結果を用いて、 UCl_3 、 $NdCl_3$ が LiCl-CsCl 混合塩に溶解する際の、過剰エンタルピー変化 ($\Delta H^{ex}(UCl_3)_{in\ melt}$, $\Delta H^{ex}(NdCl_3)_{in\ melt}$) の評価を行った。 $\Delta G^{\circ A*}(UCl_3)_{in\ melt}$ は、式(5-14)によって $\Delta H^{\circ*}(UCl_3)_{in\ melt}$ 及び $\Delta S^{\circ*}(UCl_3)_{in\ melt}$ と関連付けられる。また、 $\Delta G^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt}$ は、式(5-15)によって $\Delta H^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt}$ 及び $\Delta S^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt}$ と関連付けられる。

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ A*}(UCl_3)_{in\ melt} \times 1/T \\ = (\Delta H^{\circ*}(UCl_3)_{in\ melt} - 3FB) \times 1/T - \Delta S^{\circ*}(UCl_3)_{in\ melt} \end{aligned} \quad (5-14)$$

$$\begin{aligned} \Delta G^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt} \times 1/T \\ = \Delta H^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt} \times 1/T - \Delta S^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt} \end{aligned} \quad (5-15)$$

CV から得られた $\Delta G^{\circ A*}(UCl_3)_{in\ melt}$ 及び $\Delta G^{\circ*}(NdCl_3)_{in\ melt}$ を用いて、式(5-14), (5-15)の関係を図 5.8, 5.9 に示した。図 5.8, 5.9 の傾きから、 UCl_3 の見かけの

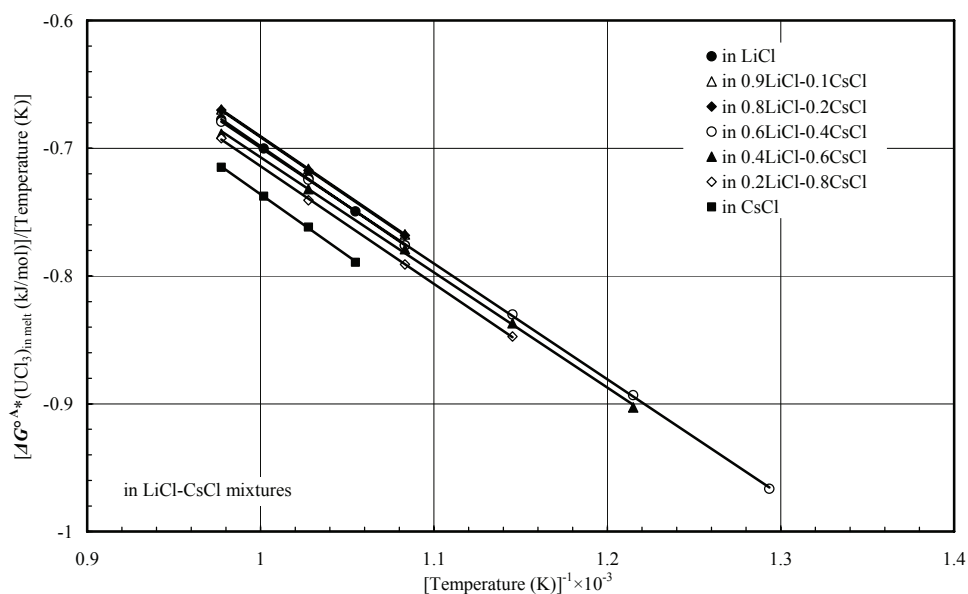


図 5.8 $\Delta G^{\circ A*}(UCl_3)_{in\ melt}$ の温度逆数への依存性

エンタルピー変化である $\Delta H^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ 、及び $\Delta H^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ を決定した。
 $\Delta H^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ は、式(5-14)中の $(\Delta H^{\circ*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} - 3FB)$ に相当するものである。
 なお、LiCl 中での $\Delta G^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ の測定においては、温度依存性の傾きの誤差が非常に大きく、信頼できる $\Delta H^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ を決定できなかった。

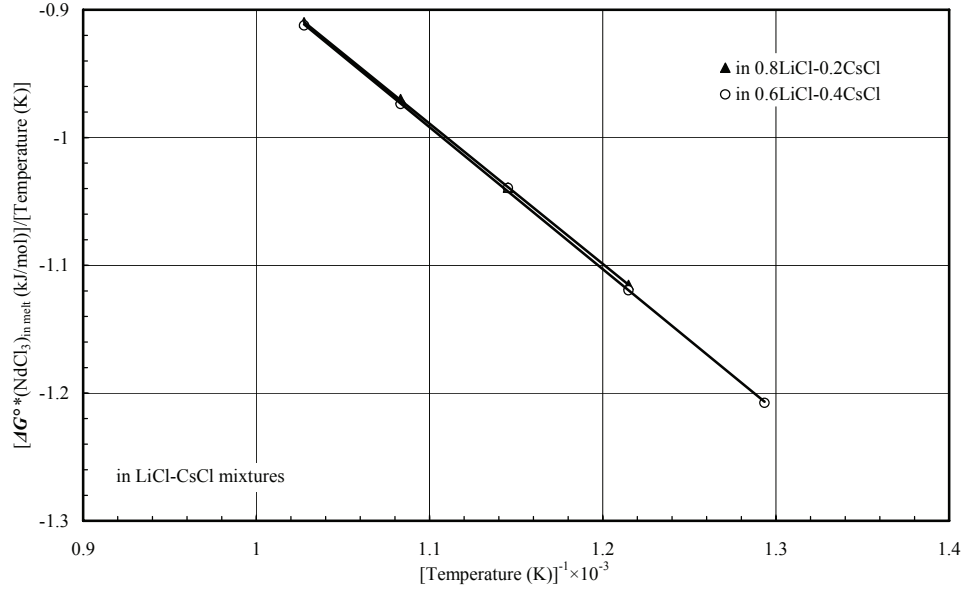


図 5.9 $\Delta G^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ の温度逆数への依存性

次に、得られた $\Delta H^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$ 及び $\Delta H^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ を用いて、次式で定義される過剰エンタルピー変化及び過剰エントロピー変化を、次式(5-16)～(5-19)より求めた。

$$\Delta H^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} = \Delta H^{\circ A*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{UCl}_3)_{\text{liq}} \quad (5-16)$$

$$\Delta S^{\text{ex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} = \Delta S^{\circ*}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}} - \Delta S_{\text{f}}^{\circ}(\text{UCl}_3)_{\text{liq}} \quad (5-17)$$

$$\Delta H^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}} = \Delta H^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}} - \Delta H_{\text{f}}^{\circ}(\text{NdCl}_3)_{\text{liq}} \quad (5-18)$$

$$\Delta S^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}} = \Delta S^{\circ*}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}} - \Delta S_{\text{f}}^{\circ}(\text{NdCl}_3)_{\text{liq}} \quad (5-19)$$

得られた過剰エンタルピー変化及び過剰エントロピー変化の結果を、図 5.10 に示す。過剰エンタルピー変化の CsCl モル分率依存性は、過剰自由エネルギー変化の CsCl モル分率依存性に似た傾向を示す。すなわち、CsCl を含む混合塩中では、過剰なエンタルピー変化がやや失われ、CsCl モル分率が高くなるに

伴ってより大きな負の過剰エンタルピー変化を獲得するという傾向がある。この傾向は、 UCl_3 、 NdCl_3 の両方で類似している。混合塩組成中においては、 U^{3+} 及び Nd^{3+} の周りのイオンとの相互作用の強さ、すなわち、結合の強さが、 LiCl 中よりもやや減少していることが示唆される。また、 CsCl モル分率が高くなるに従って、周りのイオンとの相互作用の強さが強くなっていることが示唆される。

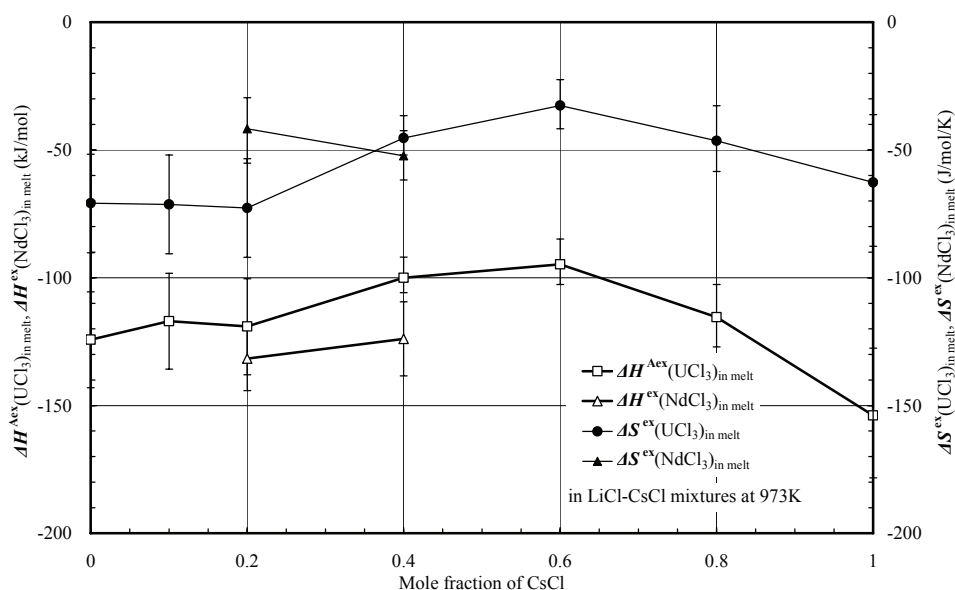


図 5.10 CsCl モル分率に対する $\Delta H^{\text{Aex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$, $\Delta S^{\text{ex}}(\text{UCl}_3)_{\text{in melt}}$, $\Delta H^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$, $\Delta S^{\text{ex}}(\text{NdCl}_3)_{\text{in melt}}$ の変化

5.3 LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} および Nd^{3+} の吸光特性の変化

ランタニド元素やアクチニド元素の f 軌道電子が、ある f 軌道から異なった f 軌道へと遷移する f-f 遷移には、配位環境の変化に敏感なハイパーセンシティブ遷移というものがある。Judd-Ofelt 理論^{7,8)}によれば、吸光分光分析によって得られるハイパーセンシティブ遷移の振動子強度には、f 元素イオンが形成する錯体構造の対称性と密接な関係がある。例えば、塩化物溶融塩中の 3 価のランタニドイオン (Ln^{3+}) は、溶媒塩中では $LnCl_6^{3-}$ 錯体として溶存しており、この錯体の対称性が崩れるにつれて、ハイパーセンシティブ遷移の振動子強度は大きくなる。LiCl-CsCl 混合塩中では、純粋な CsCl 中において $LnCl_6^{3-}$ 錯体の対称性が最も高く、LiCl の添加に伴いこの対称性が崩れることが分かっており、振動子強度と LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率との相関が確認されている^{9,10)}。

同様に、塩化物溶融塩中のアクチニドイオンの振動子強度の増減から、アクチニド錯イオンの対称性の変化を比較することでできると考えられる。そこで、アルカリ塩化物溶融塩の組成による U^{3+} の溶存状態への影響を評価するため、組成による U^{3+} 吸収スペクトル特性を研究した。

5.3.1 LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} 近赤外吸収スペクトル特性の変化

LiCl-CsCl 混合塩中の U^{3+} 吸収スペクトルについては、図 4.15 に示したように、 $25,000 \sim 15,000 \text{ cm}^{-1}$ ($400 \sim 670 \text{ nm}$) に $5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移による巨大な吸収と、 $14,000 \sim 7,500 \text{ cm}^{-1}$ ($720 \sim 1,330 \text{ nm}$) に $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移による小さな吸収が存在する。ここでは、LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移による吸収の変化について述べる。 U^{3+} 吸収スペクトルの測定方法は、4.2.1 と同様に、LiCl-CsCl 混合塩の組成をパラメータに 973K の温度条件で行った。

図 5.11 に、測定した LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+} の近赤外吸収スペクトルを示す。 $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移による吸収は、 $8,000 \sim 14,000 \text{ cm}^{-1}$ に 4 つのピークが出現し、LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率が低い組成ほど、吸収ピークが大きくなることが観察された。また、LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率が高い組成では、 $13,500 \text{ cm}^{-1}$ の吸収が、巨大な $5f^3 \rightarrow 5f^2 d$ 遷移による吸収端と重なる。

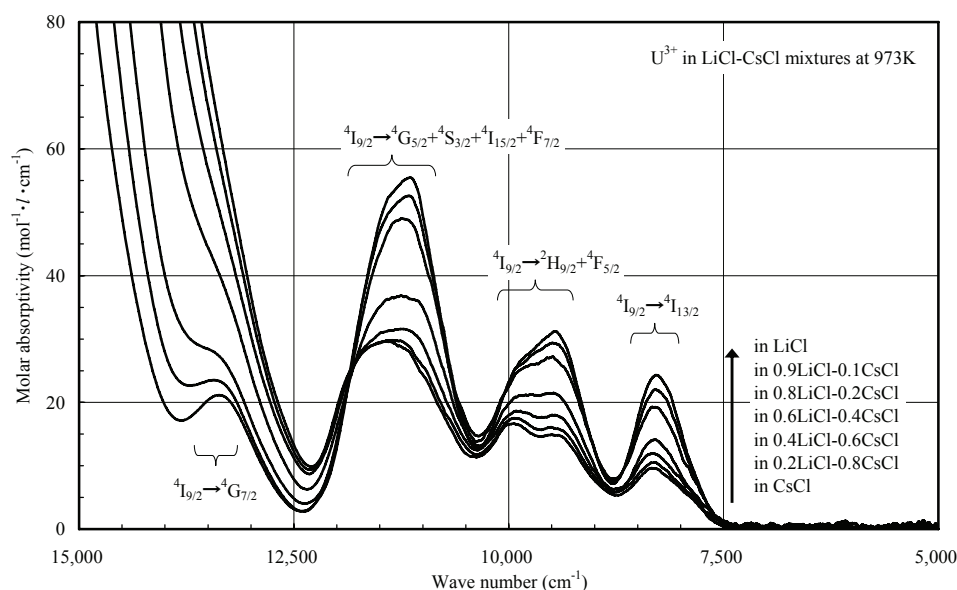


図 5.11 LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+} の近赤外吸収スペクトル

5.3.2 LiCl-CsCl 混合塩の組成による U^{3+} , Nd^{3+} 吸収ピークの振動子強度の変化

熔融 LiCl 及び LiCl-BeCl₂ 中における U^{3+} の塩化物イオンの配位数は 6 個であること^{11,12)}から、塩化物中の U^{3+} は、塩化物イオンを頂点とする八面体構造の $(UCl_6)^{3-}$ 錯イオンとして存在すると考えられる。塩化物中に存在するランタニド錯イオンの構造評価一つに、Judd-Ofelt 理論^{7,8)}に基づく $4f^N \rightarrow 4f^N$ ハイパーセンシティブ遷移の振動子強度を算出し、この振動子強度の増減を基に錯体構造の対称性を評価する手法がある。この手法を適用して ZnCl₂ ガラス結晶中にドーブした U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ ハイパーセンシティブ遷移の振動子強度について、測定結果と理論計算が一致するとの報告¹³⁾がなされており、アクチニド錯イオンの評価にも適用できる可能性がある。

そこで、塩化物中の U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ ハイパーセンシティブ遷移の振動子強度を算出し、溶存する $(UCl_6)^{3-}$ 錯イオンの対称性について、LiCl-CsCl 混合塩の組成による変化を調査した。 U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ ハイパーセンシティブ遷移は $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2}$ であるが、図 5.12 で測定したスペクトルは $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^4S_{3/2} + ^4I_{15/2} + ^4F_{7/2}$ 遷移として 10,500~12,500 cm^{-1} に重畳している。このため、図 5.12 に示す波形分離を行い、11,000 cm^{-1} と 11,700 cm^{-1} に分割できる $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^4S_{3/2} + ^4I_{15/2} + ^4F_{7/2}$ 遷移全体の振動子強度を算出した。振動子強度は式(5-20)により求められ、 ϵ はモル吸光係数、 ν は波数、 N は溶媒塩の屈折率を示す。ここで、LiCl-CsCl 混合塩の屈折率 N は、HoCl₃-NaCl 混合塩の屈折率が溶媒塩組成のモル比に対して直線関係にあるとの報告¹⁴⁾を参考に、LiCl と CsCl 単体の屈折率¹⁵⁾を溶媒塩組成

のモル比から求めた一次近似値を適用した。

$$[\text{Oscillator strength}] = 4.319 \times 10^{-9} \cdot 9N/(N^2+2)^2 \cdot \int \epsilon(\nu) d\nu \quad (5-20)$$

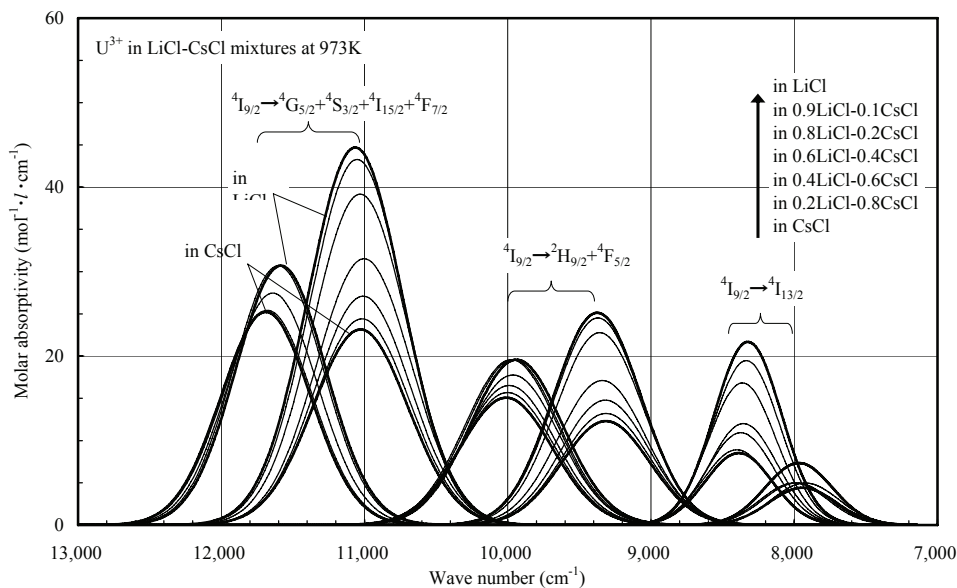


図 5.12 LiCl-CsCl 混合塩中における U^{3+} 吸収 $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移の波形分離

上記より求めた LiCl-CsCl 混合塩中の U^{3+} の ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{5/2} + {}^4\text{S}_{3/2} + {}^4\text{I}_{15/2} + {}^4\text{F}_{7/2}$ 遷移の振動子強度について、溶媒塩中の CsCl モル分率との関係を図 5.13 に示す。

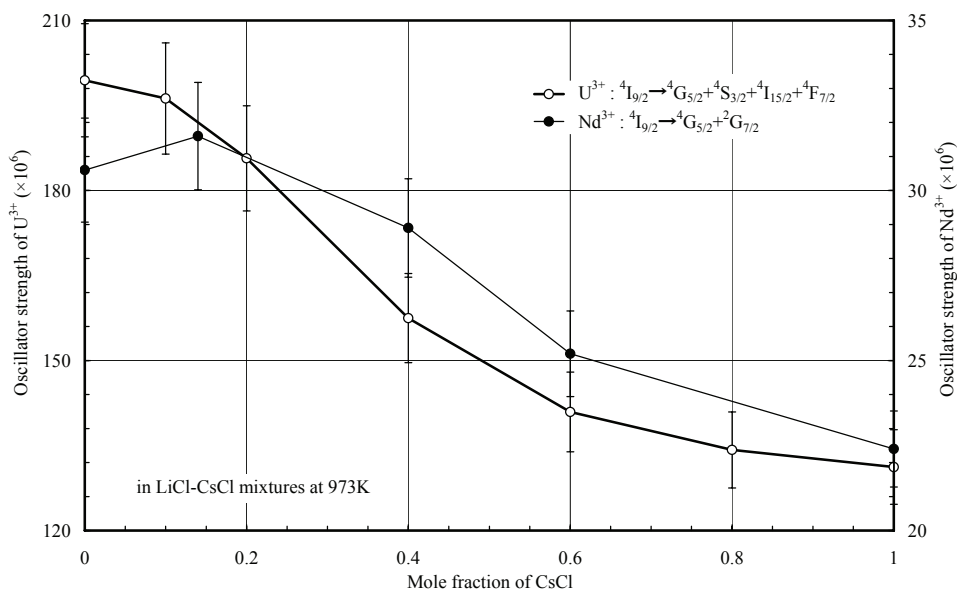


図 5.13 LiCl-CsCl 中の CsCl モル分率に対する U^{3+} , Nd^{3+} の振動子強度

比較として、図 5.13 中に、LiCl-CsCl 混合塩中における Nd^{3+} の $4f^3 \rightarrow 4f^3$ ハイパーセンシティブ遷移 $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2}$ を含む $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ 遷移の振動子強度⁹⁾を併記した。

図 5.13 に示すように、LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率が高くなるに従い、 U^{3+} の振動子強度は減少する傾向が認められ、振動子強度が小さくなるほど錯イオンの対称性が向上すること^{9,10)}から、CsCl モル分率が高い組成ほど $(\text{UCl}_6)^{3-}$ 錯イオンの対称性が良くなると考えられる。

5.4 溶媒塩組成による熱力学的特性の変化のメカニズムについての考察

5.4.1 LiCl-CsCl 混合塩中の $E^A*(U^{3+}/U)$ とアルカリイオン半径との関係

混合塩組成における $E^A*(U^{3+}/U)$ よりも、LiCl や CsCl の単体塩中の方が $E^A*(U^{3+}/U)$ が負に大きくなる傾向は、Smirnov⁵⁾ が示したアルカリ塩化物溶融塩中の $E^{\circ}*(U^{3+}/U)$ を溶媒塩の平均アルカリイオン半径（以下、 $r_{Me+}(\text{\AA})$ ）の関数として表した式(5-21)⁵⁾の傾向と異なる。図 5.14 に、Smirnov⁵⁾ が提示した平均アルカリイオン半径（以下、 $r_{Me+}(\text{\AA})$ ，表 5.5¹⁶⁾）の逆数の関数として表された $E^{\circ}*(U^{3+}/U)$ を、973K の温度について示す。本研究で求めた 973K での $E^A*(U^{3+}/U)$ を図 5.14 に併記した。ここで、平均アルカリイオン半径 r_{Me+} は、アルカリイオンのイオン半径に溶媒塩組成のモル比を乗じた算術平均値である。

$$E^{\circ}*(U^{3+}/U) = -3.50 + 0.52/r_{Me+} + (8.58 - 1.99/r_{Me+}) \times 10^{-4}T \quad (5-21)^{5)}$$

表 5.5 アルカリイオン半径 (r_{Me+})¹⁶⁾

Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Cs ⁺
0.76Å	1.02Å	1.38Å	1.67Å

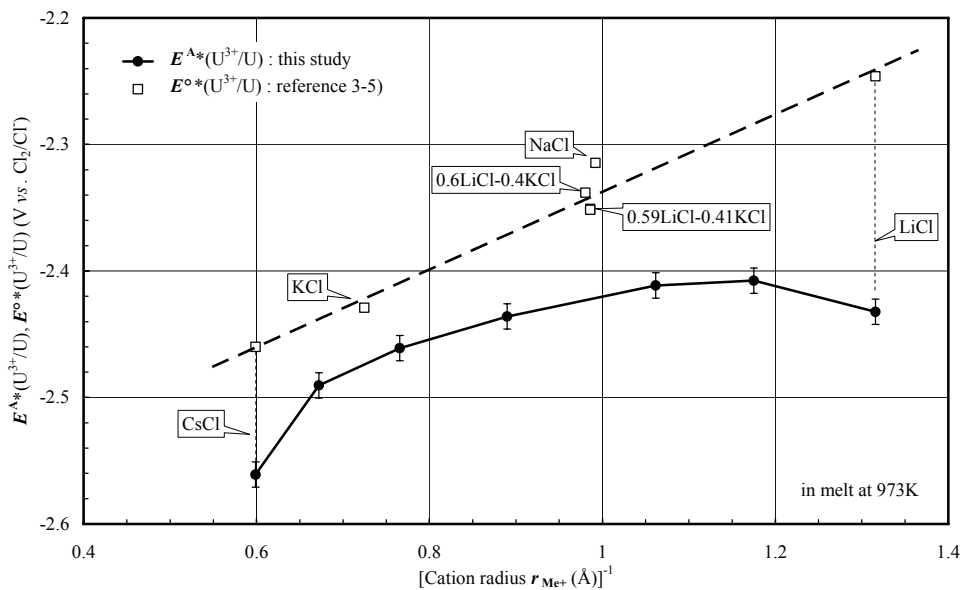


図 5.14 アルカリイオン半径の逆数と 973K の $E^A*(U^{3+}/U)$, $E^{\circ}*(U^{3+}/U)$ との相関

図 5.14 中の破線で示すように、Masset ら³⁾, Roy ら⁴⁾, Smirnov⁵⁾ が示した LiCl, NaCl, KCl, CsCl の単体塩及び LiCl-KCl 共晶塩の $E^{\circ}*(U^{3+}/U)$ は、 r_{Me+} の逆数に対して直線関係を示す。これに対して、今回求めた LiCl-CsCl 混合塩中の

$E^A*(U^{3+}/U)$ は、 r_{Me+} の逆数が大きくなるに従い高くなる傾向が見られるものの、上記の単体塩のような直線関係よりは複雑な曲線状の傾向を示す。単体アルカリ塩及び LiCl-KCl 混合塩中で示される $E^{\circ}(U^{3+}/U)$ が、 r_{Me+} の逆数に対して比較的直線的な傾向を示すのに対して、LiCl-CsCl 混合塩の場合は、 r_{Me+} の逆数では定まらない現象が生じていることが示唆される。

5.4.2 (UCl₆)³⁻錯体の対称性と $E^A*(U^{3+}/U)$ の関係

5.3 節の U^{3+} 吸収スペクトルの振動子強度の評価により、LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率が高くなるに従って、(UCl₆)³⁻錯イオンの対称性が向上することが分かった。つまり CsCl モル分率が高いほど、(UCl₆)³⁻錯イオンとしての U^{3+} は安定化する。そこで、5.1 節で求めた LiCl-CsCl 混合塩中での U^{3+}/U 析出反応の見かけ上の電位 $E^A*(U^{3+}/U)$ との比較を行った。図 5.15 に LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率に対する U^{3+} の振動子強度と $E^A*(U^{3+}/U)$ の関係を示す。

図 5.15 に示すように、LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率が高くなるに従って、 $E^A*(U^{3+}/U)$ は低くなり、 U^{3+} から U への析出反応が進まない傾向にある。つまり、CsCl モル分率が高い組成では、 U^{3+} が安定な状態で溶存しており、振動子強度から予想できる(UCl₆)³⁻錯イオンの対称性が向上する傾向と一致する。

LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率に対する Nd³⁺の振動子強度と $E^{\circ}(Nd^{3+}/Nd)$ の関係にも、 U^{3+} と類似の傾向が認められる。CsCl モル分率が高い組成では、 $E^{\circ}(Nd^{3+}/Nd)$ が負に大きくなり、CsCl モル分率が高い組成では、Nd³⁺がより安

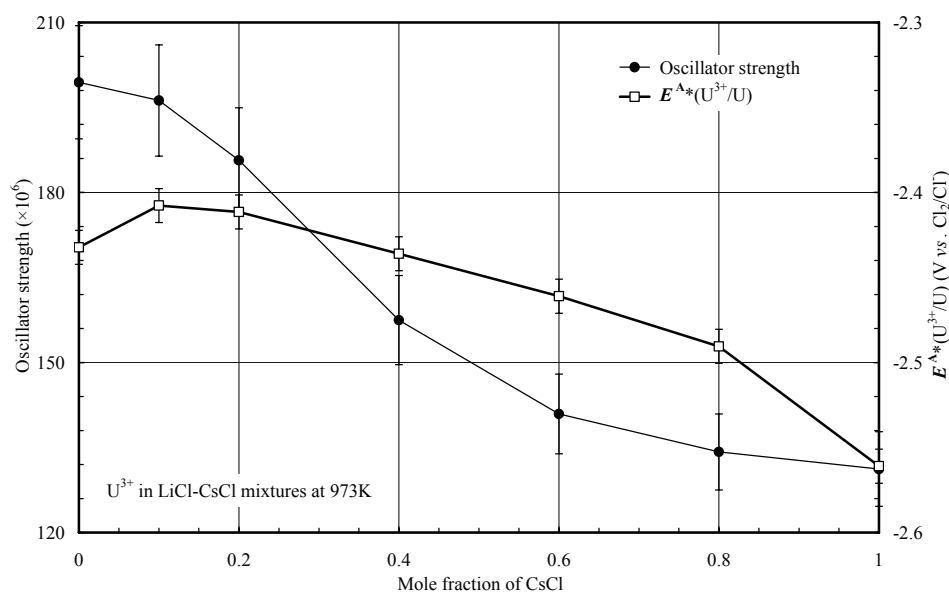


図 5.15 CsCl モル分率に対する U^{3+} の振動子強度と $E^A*(U^{3+}/U)$

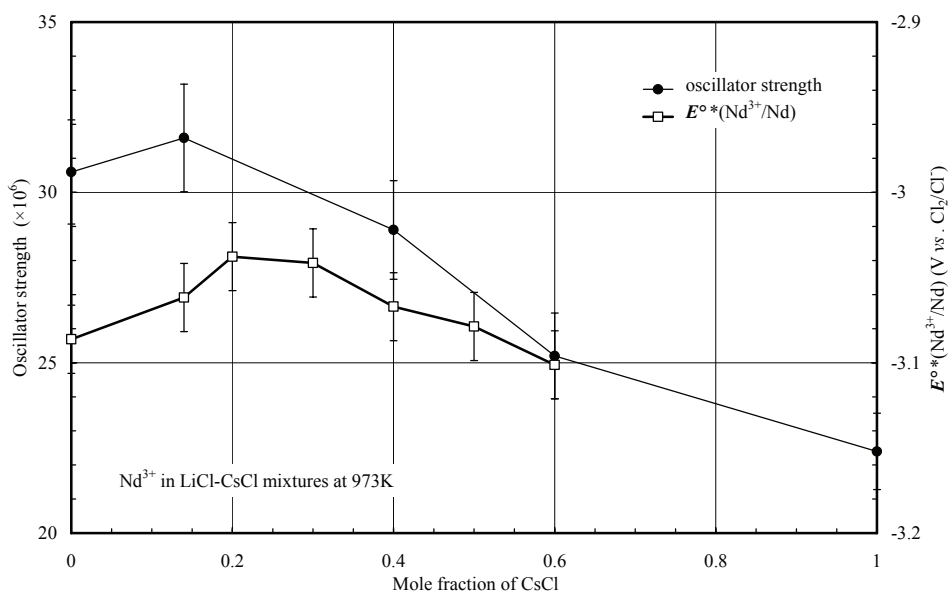


図 5.16 CsCl モル分率に対する Nd^{3+} の振動子強度と $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$

定な状態にあると考えられるが、この傾向は、振動子強度から予想できる $(\text{NdCl}_6)^{3-}$ 錯イオンの対称性が向上する傾向と一致する。

Cs モル分率が 0~0.2 の領域では $E^{\text{A}*}(\text{U}^{3+}/\text{U})$, $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ とともに増加する傾向が見られた。同様な傾向が Nd^{3+} の振動子強度にも確認されており、この領域において $(\text{NdCl}_6)^{3-}$ 錯体構造の対称性が大きく変わるのではないかとということが指摘されている⁹⁾。 $E^{\text{A}*}(\text{U}^{3+}/\text{U})$, $E^{\circ*}(\text{Nd}^{3+}/\text{Nd})$ 値の変化は、錯体（第一次配位圏）の対称性変化を反映している可能性がある。

5.4.3 塩化物溶融塩の粘性率と $E^{\text{A}*}(\text{U}^{3+}/\text{U})$ の関係

錯体の第一次配位圏の対称性、すなわち最近接原子が与える影響以外にも、バルク溶媒塩自体の物性変化が与える影響によって酸化還元電位の変化が生じている可能性があることから、その可能性について検討する。

図 5.17 に LiCl-CsCl 混合塩の CsCl モル分率に対する 973K の密度及びモル体積¹⁷⁾を、図 5.18 に CsCl モル分率に対する 973K の導電率及び粘性率^{17,18)}を示す。

図 5.17, 5.18 に示すように、CsCl モル分率が高くなるに従い、LiCl-CsCl 混合塩の密度及びモル体積は単純な増加傾向を示す。また、973K の導電率は、CsCl モル分率が高くなるに従い減少傾向を示す。一方、LiCl-CsCl 混合塩の 973K の粘性率は、単体塩の状態である LiCl, CsCl は高い値を示し、混合塩組成の状態では低い値を示す。図 5.4 に見られる CsCl モル分率に対する 973K の

$E^A*(U^{3+}/U)$ の依存性も単調増加ないし減少ではなく曲線状の変化を示しており，図 5.18 の粘性率の CsCl モル分率への依存性と類似している。このことから， U^{3+} が溶媒塩から受けている相互作用には，溶媒塩の粘性率を定めている化学的な要因との連関があるという可能性が示唆される。この視点より，CsCl モル分率に対する $E^A*(U^{3+}/U)$ の傾向と粘性率の傾向との相関を調べた。

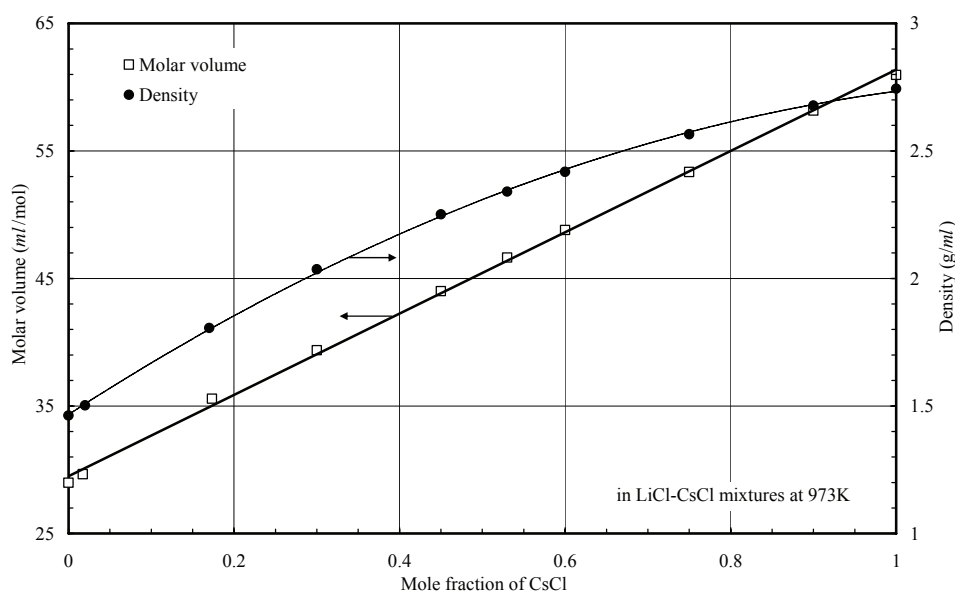


図 5.17 CsCl モル分率に対する 973K の密度，モル体積¹⁷⁾

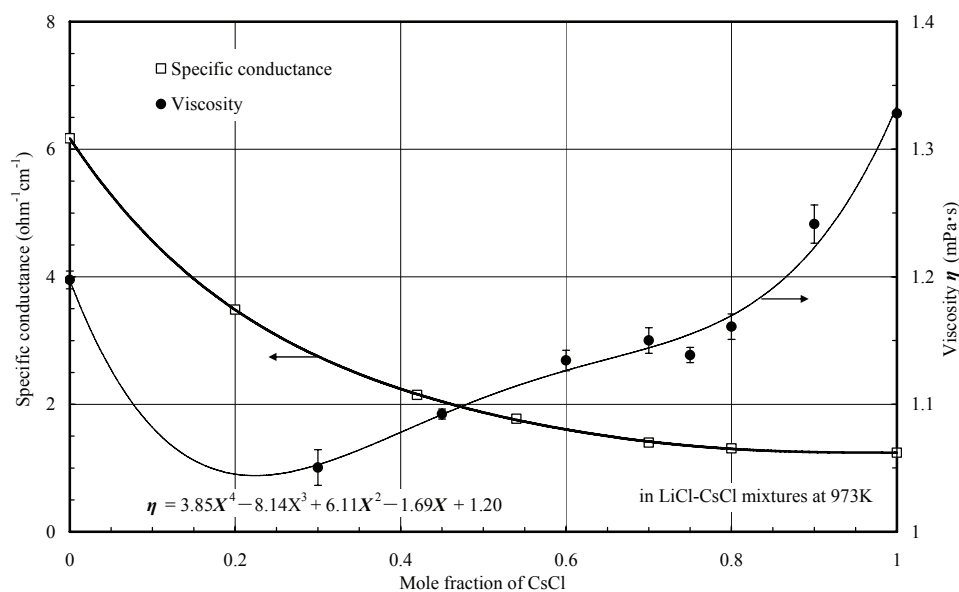


図 5.18 CsCl モル分率に対する 973K の導電率，粘性率^{17,18)}

973K の LiCl-CsCl 混合塩の粘性率に対する $E^A*(U^{3+}/U)$ の関係を, 図 5.19 にまとめた。図 5.19 で用いた LiCl-CsCl 混合塩の粘性率は, 図 5.18 に示した CsCl モル分率 X と 973K の粘性率 η の関係から近似式(5-22)を導出し, 算出した。

$$\eta = 3.85X^4 - 8.14X^3 + 6.11X^2 - 1.69X + 1.20 \quad (5-22)$$

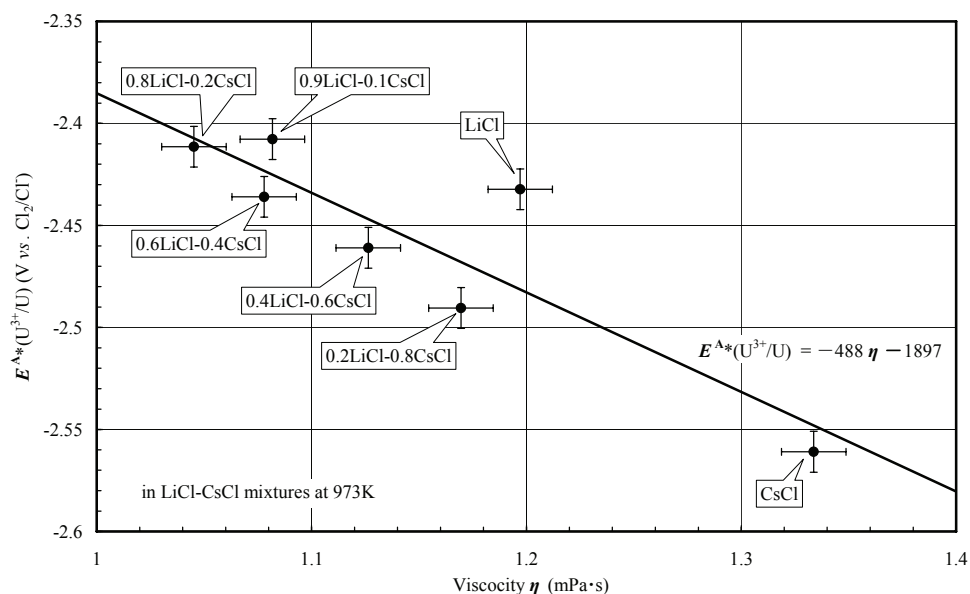


図 5.19 LiCl-CsCl 混合塩の粘性率に対する $E^A*(U^{3+}/U)$

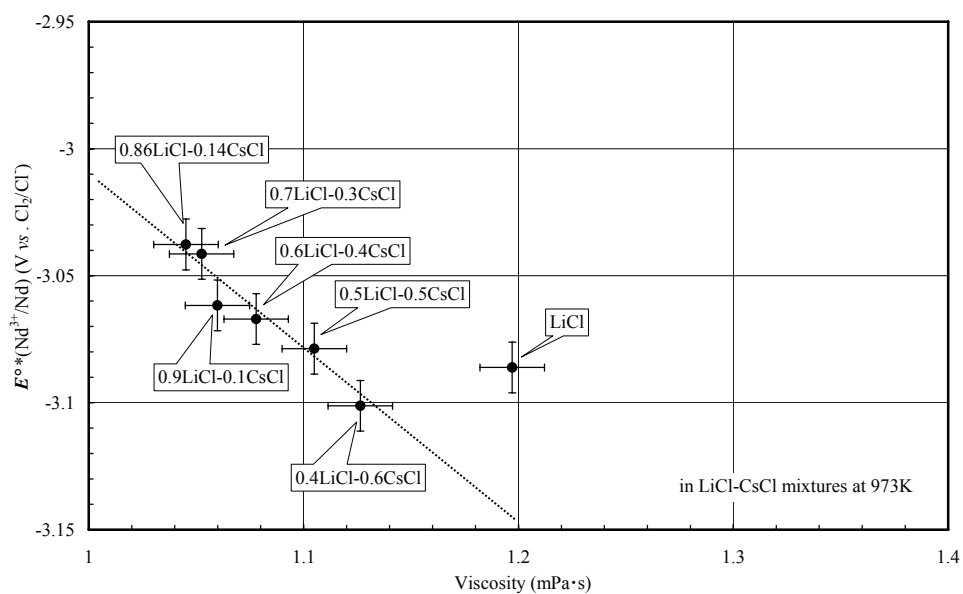


図 5.20 LiCl-CsCl 混合塩の粘性率に対する $E^o*(Nd^{3+}/Nd)$

図 5.19 に示すように、厳密な相関ではないものの、LiCl-CsCl 混合塩の粘性率が高いほど、 $E^A*(U^{3+}/U)$ は低くなる粗い傾向が認められる。同様に、LiCl-CsCl 混合塩中の $E^O*(Nd^{3+}/Nd)$ も、図 5.20 に示すように、粘性率が高いほど低くなる傾向が認められ、粘性率の組成依存性の傾向が、 U^{3+} や Nd^{3+} の安定性の傾向に概ね沿うことが分かる。

LiCl-CsCl 混合塩の粘性率に対する U^{3+} 、 Nd^{3+} の f-f 遷移の振動子強度の相関を、図 5.21 にまとめた。なお、LiCl-CsCl 混合塩の粘性率は、図 5.19、5.20 と同様に求めた。図 5.21 に示す粘性率と各振動子強度との相関は、全体的に分散が大きいが、図 5.21 中の 2 本の破線で示したように、LiCl, CsCl の単体塩と混合塩の状態に分けると、 U^{3+} 、 Nd^{3+} の f-f 遷移の振動子強度は、粘性率に対する良い相関が見られ、粘性率が高い組成ほど振動子強度が小さくなる傾向が認められる。

参考として、LiCl, LiCl-KCl 共晶塩中の Nd^{3+} の振動子強度⁹⁾を、図 5.22 に示すように粘性率^{16,17)}に対してプロットすると、図 5.21 と同様に粘性率と振動子強度の間には良い相関が見られることが分かる。

混合塩中での U^{3+} 、 Nd^{3+} の f-f 遷移の振動子強度の増加は第一次配位圏の非対称性の増加を意味するが、溶媒塩の粘性と振動子強度の間に見られる良い相関関係の存在は、混合塩の粘性率を決定しているアルカリ塩化物中でのイオン間相互作用の傾向が、 U^{3+} 、 Nd^{3+} の第一次配位圏の変化にも影響していることを示唆するものである。

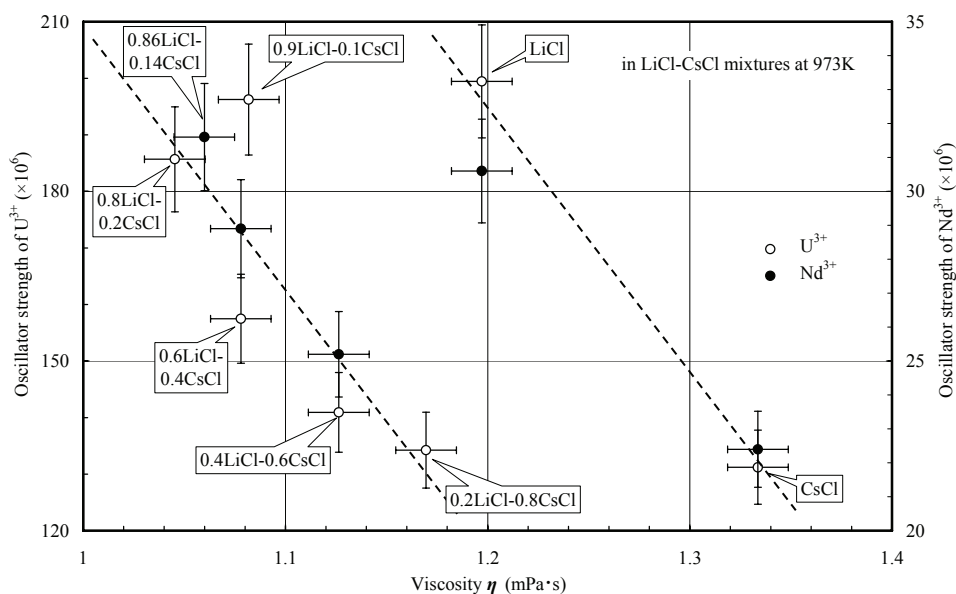


図 5.21 LiCl-CsCl 混合塩の粘性率に対する U^{3+} 、 Nd^{3+} の振動子強度

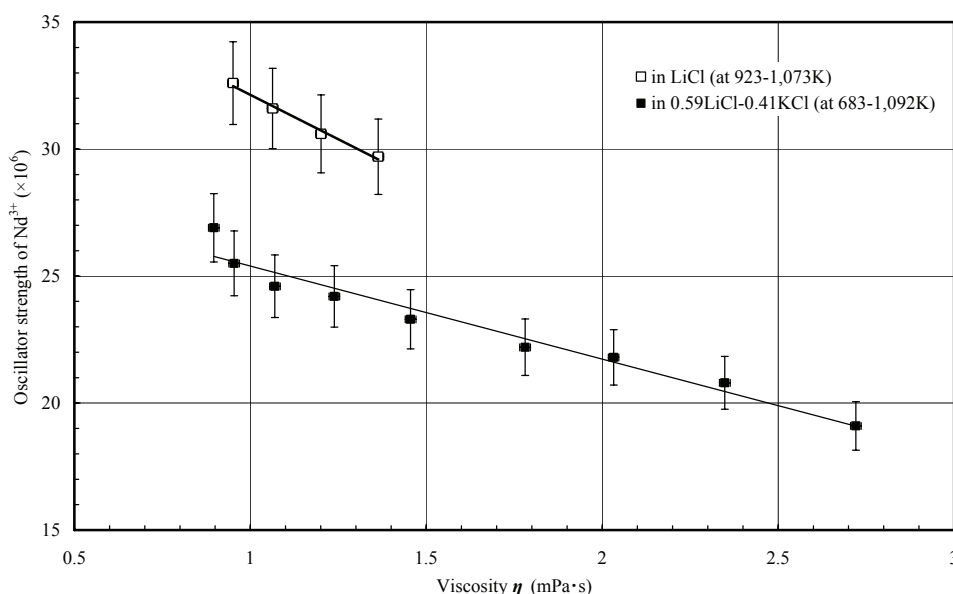


図 5.22 LiCl, LiCl-KCl 共晶塩の粘性率に対する Nd^{3+} の振動子強度

一般に、液体の粘性率は、分子間相互作用の強さと分子の大きさに強く依存し、粘性率に対する活性化エネルギーは、ふつう分子間相互作用の平均のポテンシャルエネルギーの程度であると言われている¹⁹⁾。溶媒塩の粘性率は“カチオンーアニオン間の相互作用の強さ”に強く依存するので、アルカリ塩化物溶融塩の粘性率は、アルカリイオンー塩化物イオン間の2体力ポテンシャルの特徴を反映していると言える。図 5.19 に示すように、LiCl-CsCl 混合塩中での粘性率が LiCl および CsCl の粘性率よりも小さいことは、 $(\text{Li}^+, \text{Cs}^+)-\text{Cl}^-$ の間の2体力ポテンシャルにおいて、イオン間相互作用が弱まっていることを意味する。 U^{3+} や Nd^{3+} が LiCl-CsCl 混合塩中で過剰な安定性を失っている傾向は、LiCl-CsCl 混合によって $(\text{U}^{3+}, \text{Nd}^{3+})-\text{Cl}^-$ 間2体力ポテンシャルにおけるイオン間相互作用が弱まっていることを意味するが、この傾向は、粘性率の変化に見る傾向に沿っていると考えられる。

Masset ら³⁾、Roy ら⁴⁾、Smirnov⁵⁾は、混合塩中での式量電位の変化を、アルカリ塩化物溶融塩の平均アルカリイオン半径に直線的に関連づけるという定式化を行った。アルカリイオンのイオン半径の算術平均である平均イオン半径は、混合塩中での $(\text{Li}^+, \text{Cs}^+)-\text{Cl}^-$ の間の2体力ポテンシャルを代表する指標としては不十分であると考えられ、特に、Li と Cs のようにイオン半径や分極性が大きく異なるアルカリ塩化物の混合に際してはあまり適切ではないと考えられる。むしろ、粘性率のようにイオン間の2体力ポテンシャルの傾向を直接反映するような物性を指標として用いる方が、 U^{3+} 、 Nd^{3+} の熱力学的な安定性を表現するのに適していると考えられる。

参考文献

- 1) T.Shimada, M.Iizuka, Y.Ito, “Theory of Cyclic Voltammetry for Electrodeposition and Dissolution,” *DENKI KAGAKU*, 60 [3], 200 (1992) [in Japanese]
- 2) T.Berzins, P.Delahay, “Oscillographic Polarographic Waves for Reversible Deposition of Metals on Solid Electrodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 555 (1953)
- 3) P.Masset, D.Bottomley, R.Konings, R.Malmbeck, A.Rodrigues, J.Serp.J.-P.Glatz, “Electrochemistry of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic,” *J. Electrochem. Soc.*, **152** [6], A1109 (2005)
- 4) J.J.Roy, L.F.Grantham, D.L.Grimmett, S.Fusselman, C.L.Krueger, T.S.Storvick, T.Inoue, Y.Sakamura, N.Takahashi, “Thermodynamics Properties of U, Np, Pu, and Am in Molten LiCl-KCl Eutectic and Liquid Cadmium,” *J. Electrochem. Soc.*, **143** [8], 2487 (1996)
- 5) M.V.Smirnov, *Electrode Potentials in Molten Chloride*, Science Academy in SSSR, Ural Science Center, Electrochemical Institute, p.147&148 (1973) [in Russian]
- 6) Thermodynamic data Base Working Group, Japan Society of Calorimetry and Thermal Analysis, *Thermodynamic Data Base MALT2*, Kagakugijutsusya (1992)
- 7) B.R.Judd, “Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions,” *Phys. Rev.*, **127**, 750 (1962)
- 8) G.S.Ofelt, “Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions,” *J. Chem. Phys.*, **37**, 511 (1962)
- 9) T.Fujii, T.Nagai, N.Sato, O.Shirai, H.Yamana, “Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride, II. Absorption characteristics of neodymium(III) in various molten chlorides,” *J. Alloys Compd.*, **393**, L1 (2005)
- 10) T.Fujii, T.Nagai, A.Uehara, H.Yamana, “Electronic absorption spectra of lanthanides in a molten chloride, III. Absorption characteristics of trivalent samarium, dysprosium, holmium, and erbium in various molten chlorides,” *J. Alloys Compd.*, **441**, L10 (2007)
- 11) V.A.Volkovich, I.May, T.R.Griffiths, J.M.Charnock, A.I.Bhatt, B.Lewin, “Structures of chloro-uranium species in molten LiCl-BeCl₂ eutectic: A combined X-ray and electronic absorption spectroscopy study,” *J. Alloys Compd.*, **344**, 100 (2005)
- 12) T.R.Griffiths, V.A.Volkovich, S.M.Yakimov, I.May, C.A.Sharrad, J.M.Charnock, “Reprocessing spent nuclear fuel using molten carbonates and subsequent precipitation of rare earth fission products using phosphate,” *J. Alloys Compd.*, **418**, 116 (2006)
- 13) P.J.Deren, M.Karbowiak, J.-C.Krupa, J.Drozdzyński, “Spectroscopic properties of U³⁺ ions in a ZnCl₂-glass,” *J. Alloys Compd.*, **275-277**, 393 (1998)

- 14) K.Shirao, T.Iida, K.Fukushima, Y.Iwadate, "Refractive indexes and electronic polarizabilities of molten $\text{HoCl}_3\text{-NaCl}$ and $\text{HoCl}_3\text{-KCl}$ mixtures," *J. Alloys Compd.*, **281**, 163 (1998)
- 15) Y.Iwadate, J.Mochinaga, K.Kawamura, "Refractive Indexes of Ionic Melts," *J. Phys. Chem.*, **85**, 3708 (1981)
- 16) D.R.Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*, 82nd ed., CRC Press, section12, p.14 (2001-2002)
- 17) G.J.Janz, R.P.T.Tomkins, C.B.Allen, J.R.Downey,Jr, G.L.Gardner, U.Krebs, S.K.Singer, "Molten Salts : Volume 4, Part 2, Chloride and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4** [4], 871 (1975)
- 18) T.Ejima, K.Shimakage, Y.Sato, H.Okuda, "Viscosity Measurement of Alkali Chloride with Capillary Viscometer," *Nippon Kagaku Kaishi*, [6], 961 (1982) [in Japanese]
- 19) 大瀧仁志, 溶液化学－溶質と溶媒の微視的相互作用－, 化学選書, p.34, 裳華房 (1985)

第6章 熔融塩電解法による乾式再処理プロセスの課題と対策

熔融塩電解法による乾式再処理プロセスでは、溶媒塩中の溶存イオン濃度を基に、U や Pu を析出回収する電解条件を設定する。また、プラントの稼動効率を高めるため、プロセスの各工程中に溶存イオン濃度を迅速に測定し、プロセス制御に反映することが求められる。例えば、酸化物電解法^{1,2)}の MOX 電解では、溶媒塩中の UO_2^{2+} 、 Pu^{4+} 濃度を基に、MOX 顆粒を析出させる電解電位を制御するため、溶媒塩をサンプリングして UO_2^{2+} 濃度を吸光光度法、 Pu^{4+} 濃度を α 線測定法により把握することが検討された³⁾。しかし、現状の技術レベルでは、サンプリングからオフラインによるイオン濃度分析までに2時間以上を要し、迅速な測定はできない。溶媒塩中の溶存イオン濃度を迅速に測定するには、サンプリング・オフライン分析よりもその場測定等のオンラインでの対応が望まれる。アルカリ塩化物溶媒塩中の溶存イオン濃度のオンライン測定技術は、金属電解法で用いる 0.59LiCl-0.41KCl 中の U^{3+} 等を対象に、電気化学的手法によるオンライン測定の適用性が検討され、Normal Pulse Voltammetry (以下、NPV)⁴⁾ が有望との報告⁵⁾ がある。一方、Differential Pulse Voltammetry (以下、DPV)⁶⁾ は、溶存イオンの電気化学反応の検出感度が高い特徴を有し、DPV の測定感度は NPV よりも 10 倍程度高い⁷⁾。そこで、酸化物電解法で用いる 0.33NaCl-0.67CsCl 中の溶存イオン濃度のその場測定技術の確立を目指し、電気化学的、分光学的手法によるその場測定の適用性を検討した。

次に、熔融塩電解法による乾式再処理プロセスの研究開発として、金属電解法⁸⁾ と酸化物電解法^{1,2)} が国内外の研究機関で実施されているが、プロセスで用いられる溶媒塩の組成は、過去の研究経験がその選定根拠となっており、具体的なデータに基づく検討が必要である。そこで、前章までに述べたアルカリ塩化物溶媒塩中のウランイオン、ウラニルイオンに係るデータ等を参考に、既存プロセス塩以外で乾式再処理プロセスへ適用可能な溶媒塩の組成を検討した。

また、熔融塩電解法による乾式再処理プロセスを実用化した場合、前提として、既存の軽水炉燃料が酸化物であることから、将来導入される高速炉燃料も酸化物となる可能性が高く、酸化物を扱う必要がある。このため、U、Pu を酸化物として回収する酸化物電解法が適当と考えられるが、図 6.1 に示す金属電解法も、使用済酸化物燃料の還元工程と、回収した U、Pu 金属の酸化工程を付加することで対応できる。そこで、現状の酸化物電解法及び金属電解法を実用化する上での課題点を上げ、その改善策を検討した。

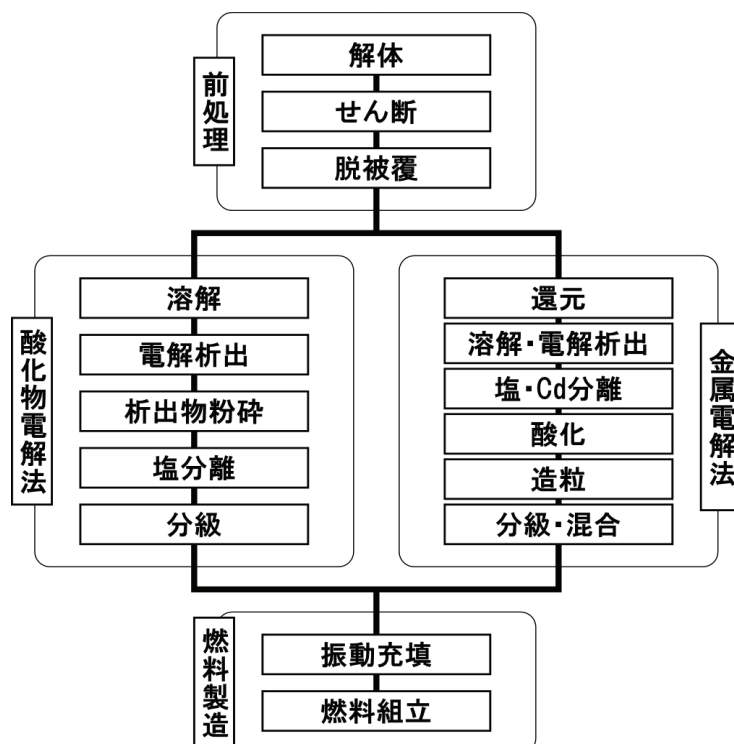


図 6.1 酸化物燃料の乾式再処理プロセスフロー

本章では，電気化学的手法及び分光学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性について論じ，溶媒塩中の溶存イオン濃度のその場測定手法として有望と判断した DPV による UO_2^{2+} 濃度その場測定の可能性について述べ，既存プロセス塩以外の有望な溶媒塩の組成，現状の酸化物電解法及び金属電解法の課題に対する改善策を述べる。

6.1 電気化学的手法，分光学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性

溶媒塩中の溶存イオン濃度をその場測定する手法に関し，検討された事例は少ない。本節では，前章までに述べた電気化学測定及び吸収スペクトル測定による溶存イオン濃度その場測定実験を行い，有望な測定手法を絞り込んだ。

6.1.1 電気化学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性

(1) 測定方法

溶媒塩に 0.33NaCl-0.67CsCl を用いて，プロセス塩に溶存する FP イオンである Sm^{3+} を対象に，CV，NPV，DPV 測定実験を行った。図 6.2 に示すように，内径 13mm ϕ ，全長 350mm の石英製丸底管に 0.33NaCl-0.67CsCl と SmCl_3 を装荷し，作用極にタングステン棒，対極にグラッシーカーボン棒，参照極に銀/塩化銀電極を用いた。測定試料を 923K に加熱溶融し，温度が安定したことを確認後，以下に示す条件で測定した。

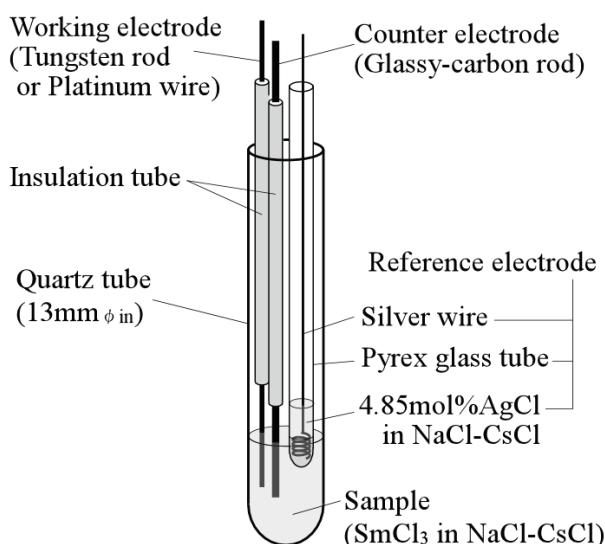


図 6.2 電気化学測定セル

CV 測定条件は， $-3.00 \sim -0.25\text{V}$ の範囲で自然電位からカソード側，アノード側に電位掃引速度 $V_{\text{sweep}} = 0.1\text{V/s}$ で行った。

NPV 測定条件は，ベース電位 V_{base} を 0V から負側 -3.0V まで，図 6.3 の電位掃引パターンで幅 $t_{\text{pulse}} = 10\text{ms}$ ，周期 $t_{\text{cycle}} = 0.3\text{s}$ のパルス電位を印加し，ベース電位時の電流値 I_{base} とパルス印加時の電流値 I_{pulse} の差 $\Delta I_{\text{NPV}} = I_{\text{pulse}} - I_{\text{base}}$ を検出した。印加したパルス電位は掃引速度が -0.1V/s に相当する。

DPV 測定条件は， -0.25V から負側 -3.0V まで，図 6.4 の電位掃引パターンで幅 $t_{\text{pulse}} = 10\text{ms}$ ，周期 $t_{\text{cycle}} = 0.1\text{s}$ ，電位差 $V_{\text{pulse}} = 30\text{mV}$ のパルス電位を印

加し，パルス印加前の電流値 I_{step} とパルス印加時の電流値 I_{pulse} の差 $\Delta I_{\text{DPV}} = I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}}$ を検出した。印加パルス電位の掃引速度は -0.1V/s に相当する。

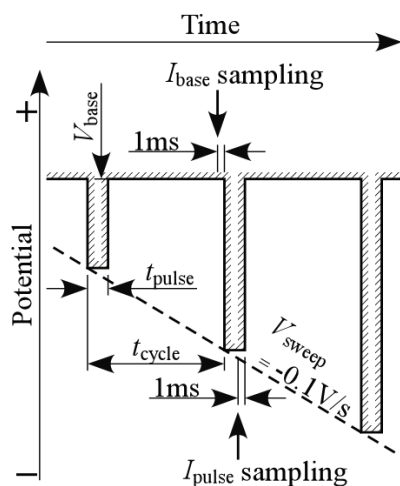


図 6.3 NPV 電位掃引パターン

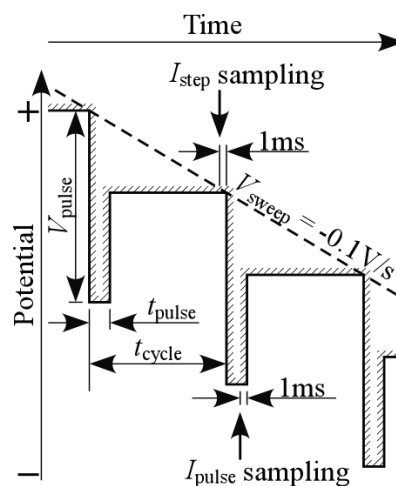


図 6.4 DPV 電位掃引パターン

(2) CV による溶存イオン濃度測定の可能性

CV により $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 反応を測定した結果，図 6.5 中の太線に示すようにカソード曲線の -2.2V に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応，アノード曲線の -2.0V に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 酸化反応が観察された。溶媒塩中に Sm^{3+} が単独で溶存した場合， $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応のピーク電流値から溶媒塩中の Sm^{3+} 濃度を求めることは，CV 理論⁹⁾から比較的容易である。一方， Eu^{3+} 共存条件下

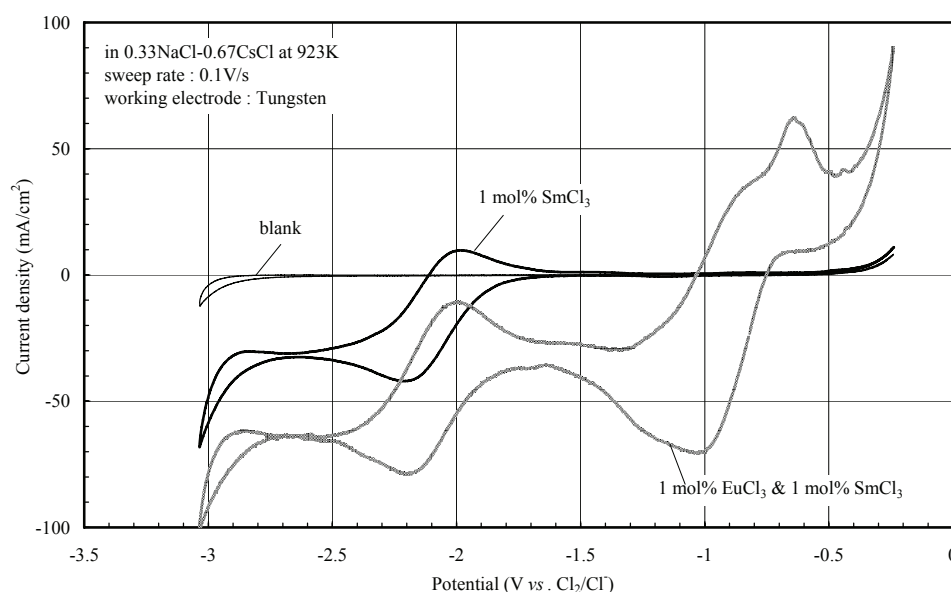


図 6.5 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の SmCl_3 ， EuCl_3 の CV 測定結果

は、図 6.5 中の薄線に示すように $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元電流が $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 還元電流のバイアスを受けるため、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応のピーク電流値を単純に求めることはできない。なお、 Eu^{3+} 共存条件での -0.7V のアノード電流及び $-0.8\sim-1.0\text{V}$ のカソード電流はタングステン作用極の溶解析出反応が加わっている。

したがって、CV による塩化物溶融塩中の溶存イオン濃度測定は、対象イオンが単独で溶存する場合、適用可能であるが、複数のイオンが共存した場合、対象イオン濃度の正確な測定は難しいと考えられる。

(3) NPV による溶存イオン濃度測定の可能性

NPV により $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応を測定した結果、図 6.6 の実線で示すように、電位を卑側に掃引していくと $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応による電流が -2.0V から負の電流が増大することが観察された。この -2.0V を起点とした電位－電流曲線の傾きは、溶媒塩中の Sm^{3+} 濃度が高くなるに従って大きくなることから、この電位－電流曲線の傾きから Sm^{3+} 濃度を求めることができる。しかし、CV の場合と同様、図 6.6 中の薄線に示すように Eu^{3+} 共存条件では、電位－電流曲線が複数のステップ形状となるため、対象イオンと共存イオンの還元電位が近い場合、電位－電流曲線の傾きから溶存イオン濃度を求めることは難しい。

したがって、NPV による塩化物溶融塩中の溶存イオン濃度測定は、対象イオンが単独の場合、適用可能であるが、複数のイオンが共存した場合、対象イオン濃度の正確な測定は難しくなると考えられる。

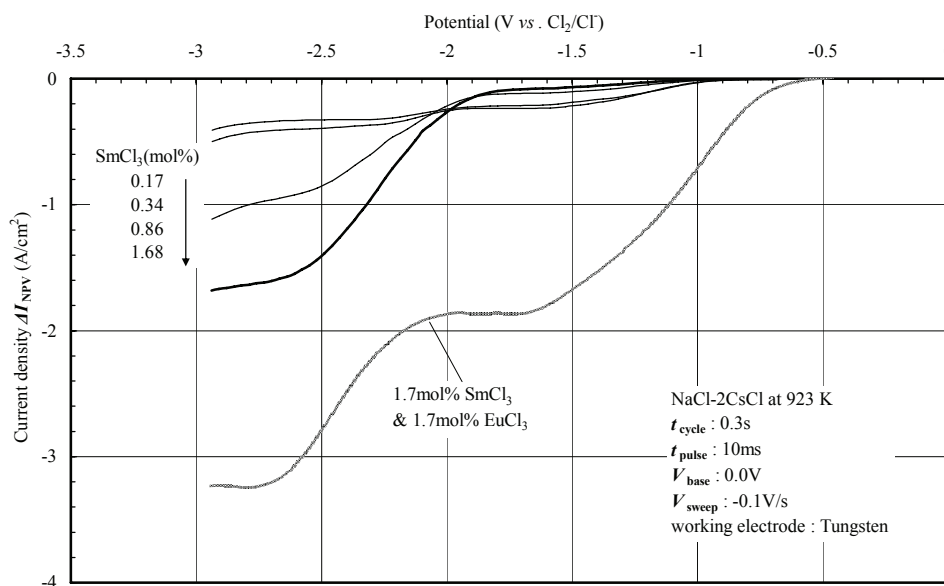


図 6.6 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の SmCl_3 , EuCl_3 の NPV 測定結果

(4) DPV による溶存イオン濃度測定の可能性

DPV により 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応を測定した結果、図 6.7 の実線に示すように -2.1V を頂点とする $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応によるピーク電流が観察された。この $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元ピーク電流値は、 Sm^{3+} 濃度が高くなるに従って大きくなることから、このピーク電流値から Sm^{3+} 濃度を求めることができる。また、 Eu^{3+} 共存条件（図 6.7 中の薄線）においても、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元電流と $\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ 還元電流は独立しており、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元ピーク電流値が容易に測定できることが分かった。

したがって、DPV による塩化物溶融塩中の溶存イオン濃度測定は、多数のイオンが溶存する乾式再処理プロセス塩においても、測定対象イオン濃度を測定できる可能性があると考えられる。

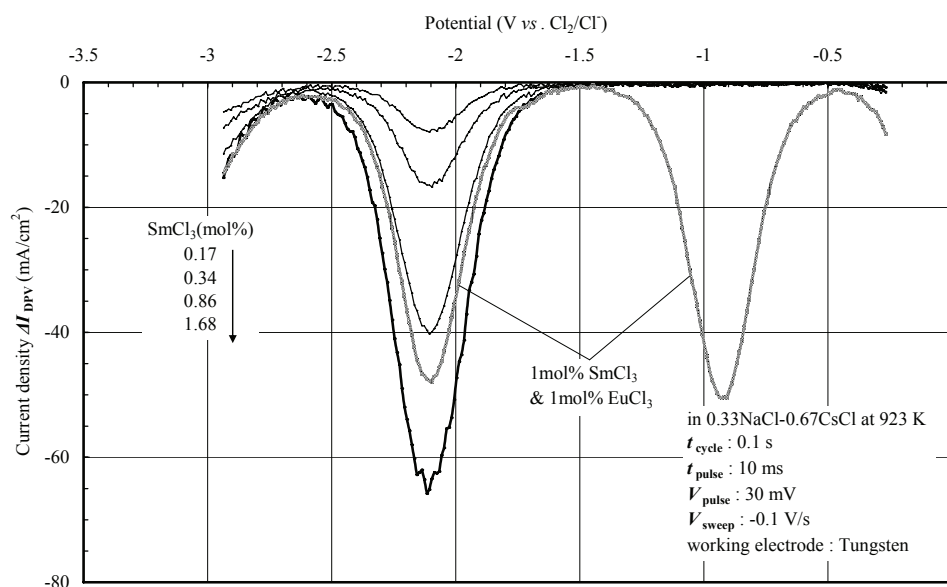


図 6.7 0.33NaCl-0.67CsCl 中の SmCl_3 , EuCl_3 の DPV 測定結果

(5) まとめ

SmCl_3 等を添加した 0.33NaCl-0.67CsCl を用いて、CV, NPV, DPV による濃度測定の可能性を確認した結果、溶存イオンが単独の場合においては、いずれの測定手法もイオン濃度測定に適用できると考えられる。しかし、DPV が CV や NPV に比べて、溶存するイオン種を容易に区別できる利点があることから、多数のイオンが溶存する乾式再処理プロセス塩では、DPV による溶存イオン濃度の測定が有望と判断した。

6.1.2 分光学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性

Khokhryakov¹⁰⁾は、グラファイトや白金製の容器に UO_2Cl_2 を含むアルカリ塩化物溶媒塩を熔融状態で保持すると、 UO_2^{2+} と UO_2^+ が共存することを吸収スペクトルで示した。これは、グラファイト等の導電性材料と UO_2^{2+} との接触において、電池作用又は材料腐食反応が生じ、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元が進むためと推定される。酸化物電解法では、溶媒塩の容器にパイログラファイトを採用する可能性が高く、塩素化溶解等によってウラニルイオンが全て UO_2^{2+} に調整されても、グラファイトとの反応によって徐々に UO_2^+ が生成する可能性が高い。

そこで、溶媒塩に 0.33NaCl - 0.67CsCl を用いて、主な溶存イオンであるウラニルイオンを対象に、吸収スペクトル測定実験を行った。分光セル付石英製セルへ 0.33NaCl - 0.67CsCl を装荷して、 923K に加熱熔融後にバックグラウンドの吸収スペクトルを測定し、3.1.1(1)で調製した UO_2Cl_2 含有ペレットを順次添加して、吸収スペクトルを測定した。なお、ペレット添加直後のスペクトルは安定せず、スペクトルの安定を確認した後、吸収スペクトルを測定した。

その結果、図 6.8 に示すように、溶媒塩中のウラニルイオン濃度が高くなるに従い、 395nm の吸光度が増加することを観察した。この 395nm の吸収ピークは、第 3 章で確認した UO_2^+ による吸収であり、 UO_2Cl_2 含有ペレット熔融後、スペクトルの安定を待つ間に UO_2^{2+} から UO_2^+ へ還元したためと推定する。この還元は、セル内面又は測定試料内に存在した微量の不純物と反応して、 UO_2^+ への還元が生じたためと推定できるが、図 6.8 に示す添加 UO_2Cl_2 濃度と 395nm の吸光度の関係は概ね比例しており、一定の割合で UO_2^+ が溶存する可能性も否

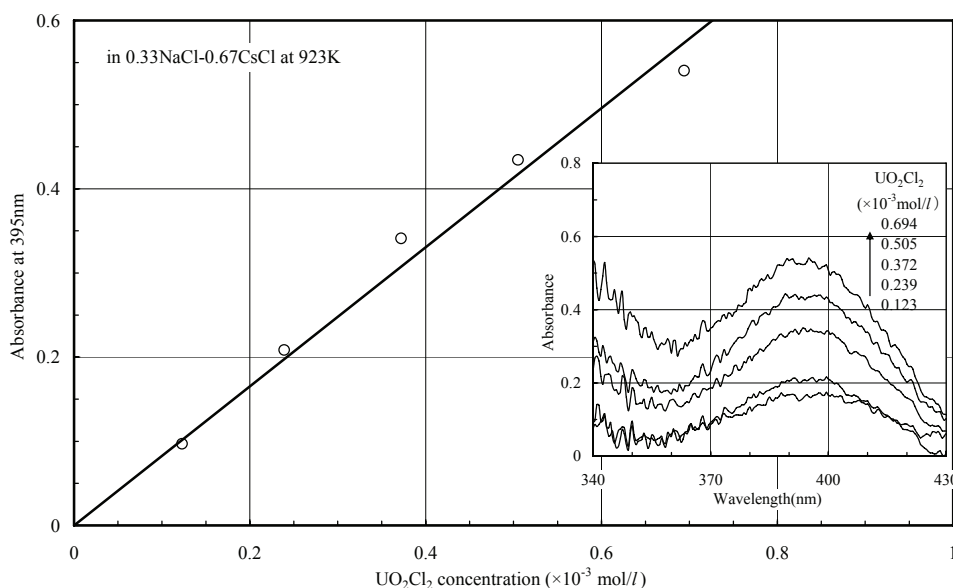


図 6.8 0.33NaCl - 0.67CsCl 中のウラニルイオン濃度と 395nm の吸光度の関係

定できない。しかし、図 3.4 で示した UO_2^+ の 395nm のモル吸光係数は極端に大きいため、測定できる濃度範囲は希薄な条件に限定される。また、スペクトルの安定にかなりの時間を要するため、本手法は迅速な手法として適当でない。

一方、金属電解法で用いる 0.59LiCl-0.41KCl 中のウランイオン濃度を吸収スペクトルで測定する可能性は、0.59LiCl-0.41KCl 中で安定なウランイオンが U^{3+} と推定され、 U^{3+} のモル吸光係数が極端に大きいため、難しいと判断する。なお、0.59LiCl-0.41KCl 中のウランイオンを全量 U^{4+} に酸化できれば、図 4.13 に示すように 670nm のモル吸光係数が約 $14\text{mol}^{-1}\cdot\text{l}\cdot\text{cm}^{-1}$ であり、広い濃度範囲を測定できるが、酸化処理を伴う測定は煩雑であり、実プロセスへの適用は難しい。

この他、分光測定手法として、溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度を蛍光発光スペクトルから測定する検討¹¹⁾も行われたが、塩化物溶媒塩中の塩化物イオンにより蛍光が吸収されるため、測定できないことが判明している。

以上のことから、分光測定によるアルカリ塩化物溶媒塩中の溶存イオン濃度のその場測定への適用は、希薄なイオン濃度に限って吸光度測定が可能と考えられるが、実プロセスへの適用は、6.1.1 で検討した DPV による濃度測定と比べて難しいと判断した。

6.1.3 有望な測定手法の選定

本節では、電気化学的手法として CV, NPV, DPV による測定を行った結果、溶存イオンが単独の場合は、いずれの手法もイオン濃度測定に適用できると考えられるが、DPV が CV や NPV に比べて、溶存するイオン種を容易に区別できることから、多数のイオンが溶存する溶媒塩では、DPV による溶存イオン濃度測定が有望と判断した。また、分光学的手法については、測定濃度範囲が希薄な条件に限られるため、プロセスへの適用は困難と判断した。

以上のことから、溶媒塩中の溶存イオン濃度のその場測定手法として DPV が有望と考え、次節以降の検討対象に DPV を選定した。

6.2 DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} 濃度その場測定実験

有望な手法と判断した DPV による適切な濃度測定条件を把握するため、プロセス塩に FP として含まれる SmCl_3 を対象に DPV 測定実験を行った。

6.2.1 DPV 測定条件の検討

(1) 実験方法

実験は、乾燥アルゴンガス雰囲気内で、図 6.2 に示した測定セルを用いた。純度 99.99% の AAPL 製試薬 0.33NaCl-0.67CsCl, SmCl_3 等を用いて、 Sm^{3+} 濃度 0.016~0.237mol/l で行った。電極は、作用極に 1mm ϕ のタングステン又は白金、対極に 3mm ϕ のグラファイト又はグラッシーカーボン、参照極に銀/塩化銀電極を用いた。DPV 測定装置は、HAG-5001 電気化学測定システム（北斗電工(株)製）を用いた。測定セルを 923K に加熱後、貴側から卑側へ電位を掃引した。図 6.4 の電位掃引パターンでパルスを印加して、パルス印加 1ms 前の電流値 I_{step} とパルス終端 1ms 前の電流値 I_{pulse} から、電流値の差 $\Delta I = I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}}$ を求めた。ここで ΔI のピーク値 ΔI_{peak} は、電気化学反応が可逆で式(6-1)となり、準可逆、非可逆でも酸化体濃度 C_o と ΔI_{peak} は比例関係が成り立つ^{6,7)}。 R は気体定数、 F はファラデー定数、 D_o は酸化体拡散係数を示し、 Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元反応による ΔI が測定対象のため、反応電子数 $n=1$ となる。

$$\begin{aligned} \Delta I_{\text{peak}} &= nFC_o \times (D_o / \pi t_{\text{pulse}})^{1/2} \times (1 - \sigma) / (1 + \sigma) \\ \sigma &= \exp\{(nF/RT)(V_{\text{pulse}}/2)\} \end{aligned} \quad (6-1)$$

電位掃引速度 V_{sweep} は、DPV を適用した場合、溶存イオンが作用極表面に析出して表面積が増大し、測定電流への影響を軽減するため、 $V_{\text{sweep}} = -0.1\text{V/s}$ に設定した。 V_{sweep} 以外の条件は、パルス電位差 $V_{\text{pulse}} = 10, 30, 50\text{mV}$ 、パルス周期 $t_{\text{cycle}} = 0.1, 0.2\text{s}$ 、パルス幅 $t_{\text{pulse}} = 10\text{ms}$ とした。 $t_{\text{cycle}} = 0.1, 0.2\text{s}$ の設定理由は、 $V_{\text{sweep}} = -0.1\text{V/s}$ 時に 10, 20mV 間隔で ΔI を記録するためであり、 $t_{\text{cycle}} = 0.1\text{s}$ と 0.2s との ΔI に差はなかった。また、 $t_{\text{pulse}} = 1, 5, 10, 20, 30, 50\text{ms}$ で測定した結果、 $t_{\text{pulse}} = 1, 5\text{ms}$ の条件では ΔI に充電電流の影響があり、 $t_{\text{pulse}} = 10, 20, 30, 50\text{ms}$ の条件では t_{pulse} が長くなると ΔI が減衰するため、 $t_{\text{pulse}} = 10\text{ms}$ を選定した。測定条件の一覧を表 6.1 に示す。

表 6.1 DPV 測定条件の検討（下線付：選定条件）

V_{sweep} (V/s)	V_{pulse} (mV)	t_{cycle} (s)	t_{pulse} (ms)
<u>-0.1</u>	<u>10</u> , <u>30</u> , <u>50</u>	<u>0.1</u> , <u>0.2</u>	1, 5, <u>10</u> , 20, 30, 50

(2) 溶媒塩中の Sm^{3+} 濃度測定の可能性

923K, 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} 濃度を 0, 0.016, 0.065, 0.237 mol/l と変えて, $t_{\text{cycle}}=0.2\text{s}$, $V_{\text{pulse}}=50\text{mV}$ で DPV による測定を行った。その結果, 図 6.9 に示すように, ΔI は -2.1V で $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応によるピーク値 ΔI_{peak} が現われ, Sm^{3+} 濃度が高くなるに従って ΔI_{peak} は負側に増大した。この ΔI_{peak} と Sm^{3+} 濃度の関係を $V_{\text{pulse}}=10, 30, 50\text{ mV}$ 毎に整理すると, 図 6.10 の比例

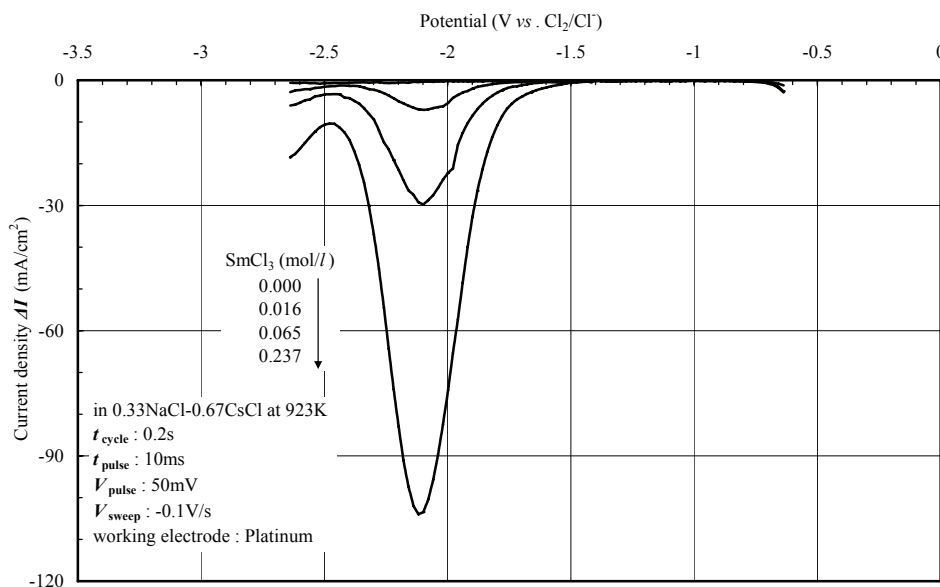


図 6.9 0.33NaCl-0.67CsCl 中における SmCl_3 の DPV 測定結果

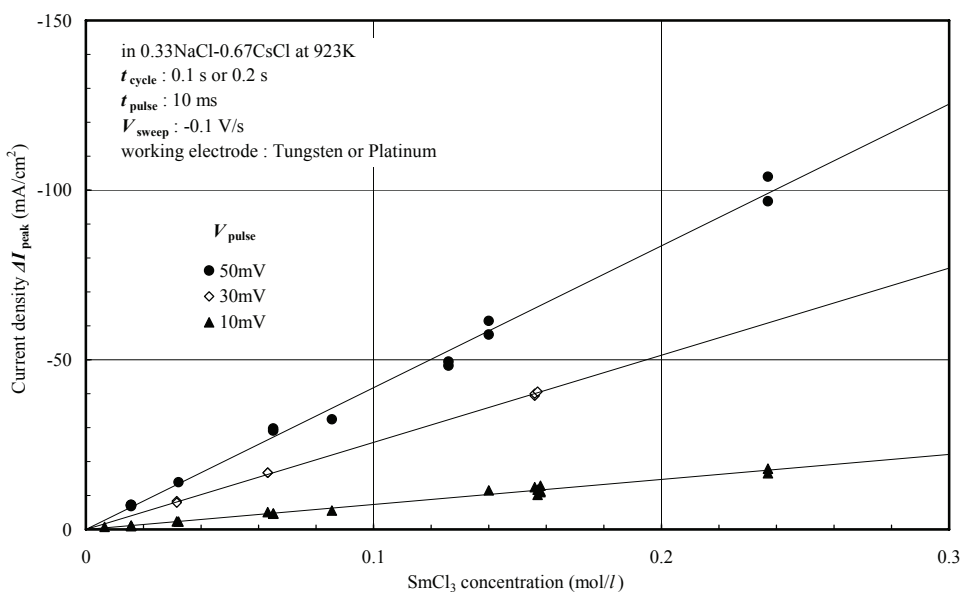


図 6.10 0.33NaCl-0.67CsCl 中における SmCl_3 濃度とピーク電流値との相関

関係が得られた。よって、 ΔI_{peak} 測定値から Sm^{3+} 濃度を求めることは可能と考えられる。なお、タングステン、白金の作用極材料による ΔI_{peak} に差はなかった。また、 ΔI_{peak} 測定値を基に図 6.10 に示した関係から換算できる Sm^{3+} 濃度は、 $\pm 10\%$ 未満の誤差範囲に納まることを確認した。

(3) 複数イオン共存条件での Sm^{3+} 濃度測定の可能性

複数のイオンが共存した条件で、 ΔI_{peak} から Sm^{3+} 濃度の測定が可能なことを確認するため、溶媒塩中へ SmCl_3 及び EuCl_3 を添加して DPV による測定を行った。その結果、図 6.11 に示すように、 -2.1V 付近に現われる $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ は、 Sm^{3+} 濃度が等しい条件では、 Sm^{3+} 単独（図 6.11 中の太線）と $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共存（細線）に差は認められず、同等の値を示した。また、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ 共存状態（細線）では、 -0.9V に Eu^{3+} から Eu^{2+} への還元による $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Eu})$ が得られた。なお、 Sm^{3+} 単独状態（太線）で -1.1V に幅広な ΔI のピークを測定したが、これはタングステン作用極から溶媒塩中へ溶出したタングステンイオンが還元されたためと考えられる。確認のため、白金作用極を用いて、タングステンイオンを含む 0.33NaCl - 0.67CsCl の DPV による測定を行った結果、図 6.12 に示すように、 -1.1V 付近を中心とした幅広な ΔI のピークが認められた。

また、MA 回収後の塩再生工程を想定し、複数イオン共存による Sm^{3+} 濃度測定への影響を確認するため、酸化物電解法プロセス塩に含まれる FP イオン (Nd^{3+} , Ce^{3+} , La^{3+} , Sm^{3+} , Pr^{3+} 等) をランタニド塩化物試薬の形態で 0.33NaCl - 0.67CsCl に添加し、DPV による測定を行った。その結果、図 6.13 に示すよ

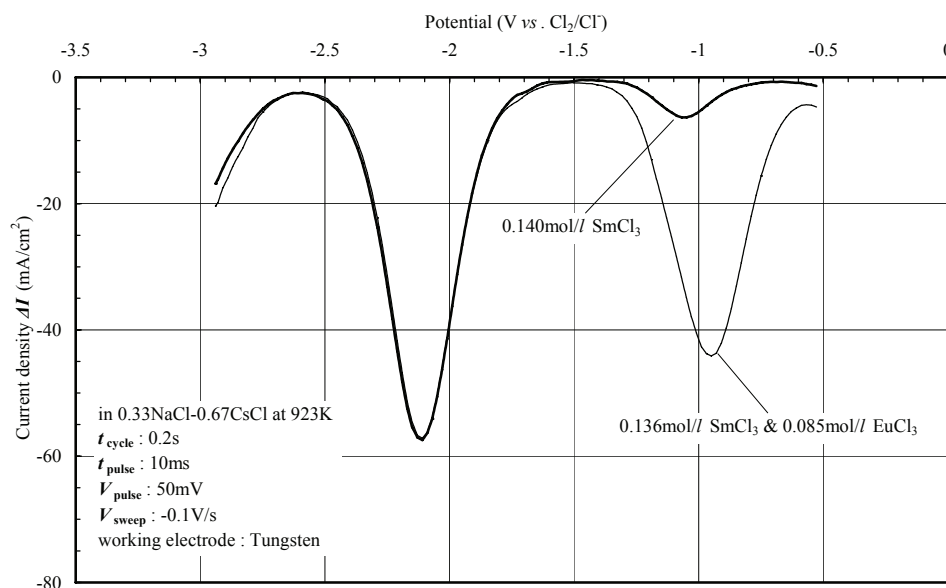


図 6.11 0.33NaCl - 0.67CsCl 中 EuCl_3 共存下での SmCl_3 の DPV 測定結果

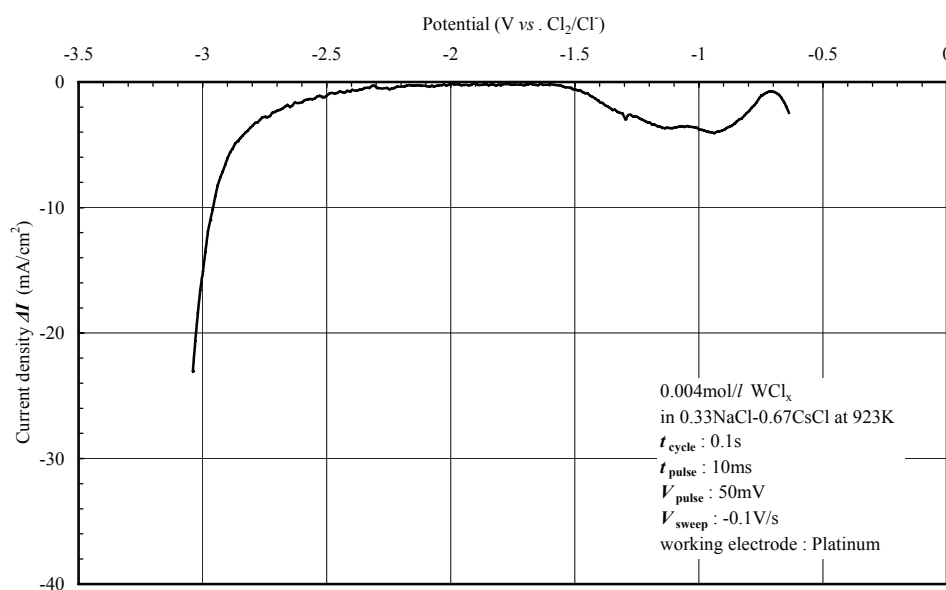


図 6.12 0.33NaCl-0.67CsCl 中における WCl_n の DPV 測定結果

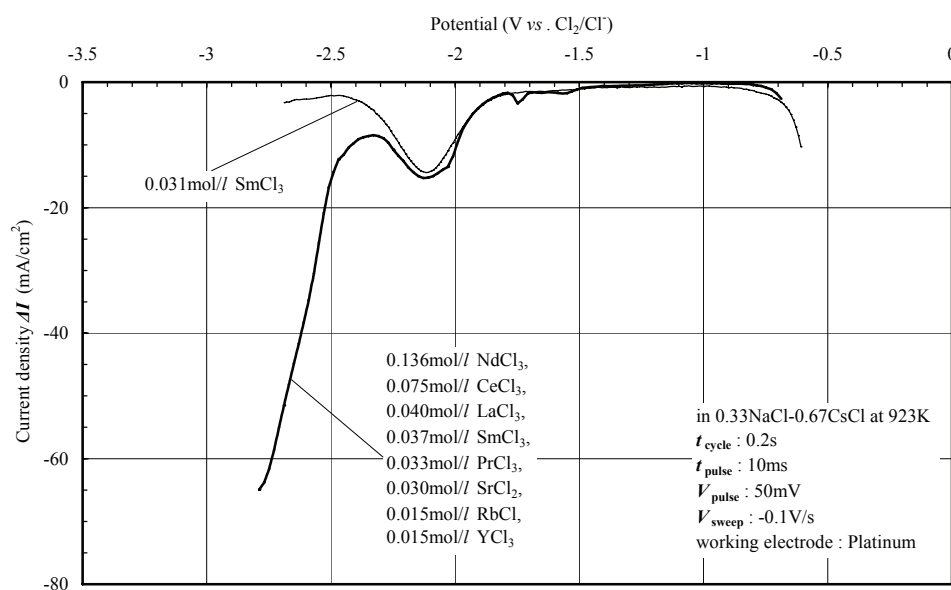


図 6.13 0.33NaCl-0.67CsCl 中における多元素イオン共存下での DPV 測定結果

うに、 $-2.1V$ に Sm^{3+} の還元による $\Delta I_{peak(Sm)}$ が得られた。この $\Delta I_{peak(Sm)}$ の測定値を基に、図 6.10 に示した関係から Sm^{3+} 濃度を算出すると $0.037mol/l$ となり、 $0.33NaCl-0.67CsCl$ に添加した Sm^{3+} 濃度 $0.036mol/l$ と一致した。つまり、測定対象イオンの還元電位が近接していない複数イオンが共存する条件でも、 ΔI_{peak} から測定対象イオンの濃度を求めることは可能と考えられる。

次に、酸化物電解法の塩再生工程では、 UO_2^{2+} の残留が想定されることから、

0.33NaCl-0.67CsCl 中へ $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 析出電位に近い $\text{Pd}^{12)}$ を PdCl_2 として SmCl_3 とともに添加して、DPV による測定を行った。その結果、図 6.14 に示すように、 Sm^{3+} 濃度が同程度の場合でも、 Pd^{2+} を含まない状態（図 6.14 中の細線）よりも Pd^{2+} を含む状態（太線）の方が、 -2.1V の $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ は大きくなった。

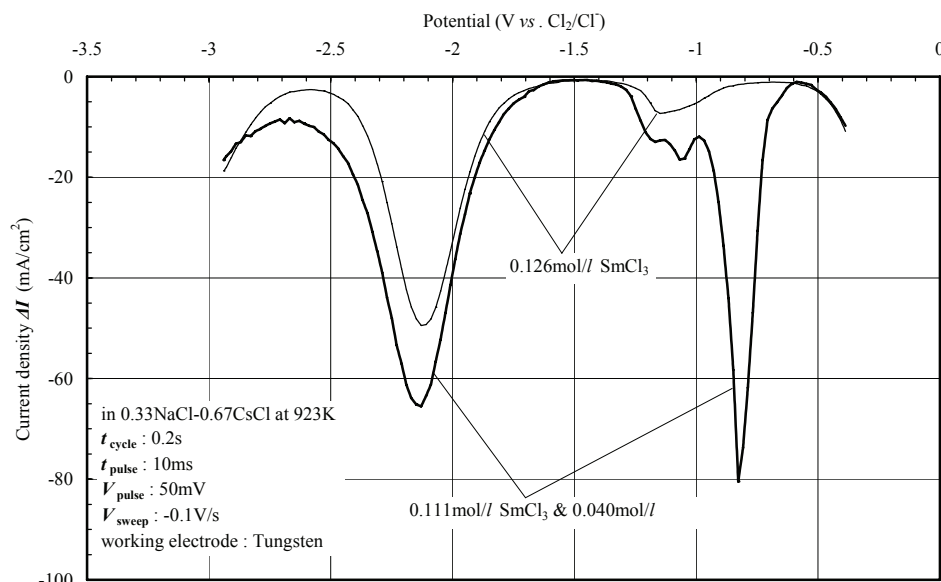


図 6.14 0.33NaCl-0.67CsCl 中における PdCl_2 共存下での SmCl_3 の DPV 測定結果

これは、溶存イオンの Pd^{2+} が作用極表面に Pd 金属として析出したことが原因であり、 Pd 析出による作用極表面の増加に伴い、 $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ の測定値が大きくなったと考えられる。測定後の作用極表面を観察した結果、測定前の金属光沢はなく、微細な析出物が付着していた。今回の測定では、この作用極表面への析出を軽減するため、電位掃引速度 V_{sweep} を -0.1V/s に設定したが、この条件でも作用極表面への溶存イオン析出による影響が認められた。

(4) まとめ

0.33NaCl-0.67CsCl 中の溶存イオン濃度のその場測定手法に DPV を適用することを目指し、適切な DPV 測定条件を検討した結果、表 6.2 に示す DPV 測定条件を選定した。

表 6.2 選定した DPV 測定条件

V_{sweep} (V/s)	V_{pulse} (mV)	t_{cycle} (s)	t_{pulse} (ms)
-0.1	50	0.1	10

6.2.2 Pd^{2+} 共存下での DPV による Sm^{3+} 濃度測定への影響評価

(1) 実験方法

6.2.1 では、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件で DPV を行った結果、作用極表面に Pd が析出して作用極表面積が増加し、 Sm^{3+} の還元によるピーク値 ΔI_{peak} が、 Sm^{3+} 単独条件よりも大きな値を示すと予想された。

そこで、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件で、DPV による Sm^{3+} 濃度測定に与える Pd^{2+} の影響を確認した。DPV は、図 6.4 の電位掃引パターンを表 6.2 に示した条件で行い、 $\Delta I = I_{\text{pulse}} - I_{\text{step}}$ を測定した。 ΔI のピーク値 ΔI_{peak} は式(6-1)で与えられ、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応の電子数は $n=1$ 、 Pd^{2+}/Pd 析出反応は $n=2$ である。

実験は、DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性を確認し、次に Sm^{3+} と Pd^{2+} が共存する条件で DPV による測定を行い、 Pd^{2+} 共存による測定電流 ΔI への影響を確認した。また、 Pd^{2+} 共存条件から電解析出による Pd^{2+} 除去と DPV を繰り返し、測定電流 ΔI の変化を観察した。

(2) 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性

6.2.1 で、DPV により 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} 濃度が、 Sm^{3+} 単独条件であれば定量できることを確認した。酸化物電解法の燃料溶解後の溶媒塩中 Sm^{3+} 濃度は 0.01~0.20mol/l と想定され、この想定範囲の Sm^{3+} 濃度と表 6.2 に示した DPV 測定条件における ΔI_{peak} の関係を、図 6.15 に示す。

ここでは、DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Pd^{2+} 濃度測定の可能性を確認するため、0.33NaCl-0.67CsCl 中へ PdCl_2 を添加して測定を行った。

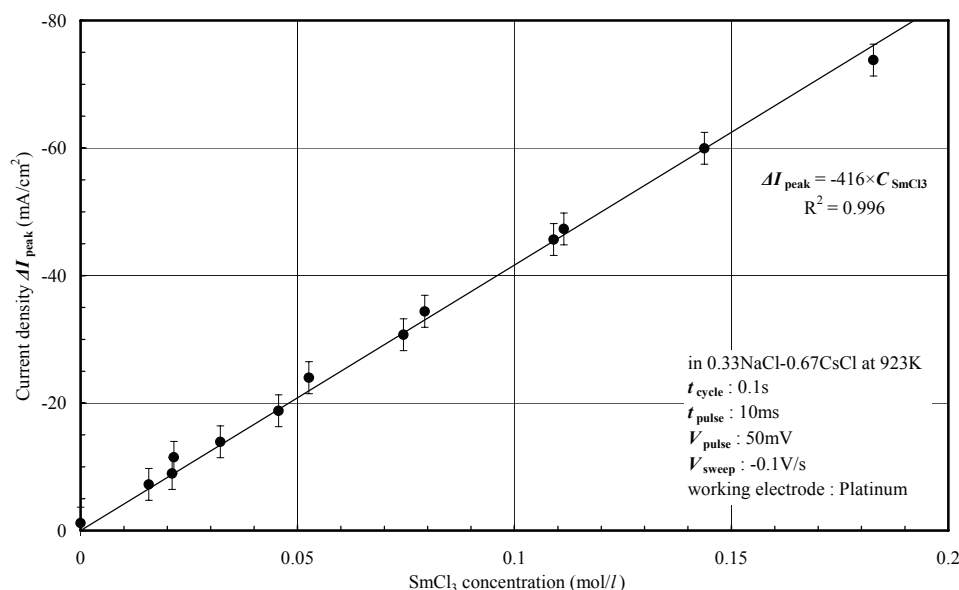


図 6.15 0.33NaCl-0.67CsCl 中での SmCl_3 濃度とピーク電流値 ΔI_{peak} との相関

その結果，図 6.16 に示すように， -0.7V 付近で Pd^{2+}/Pd 析出反応による電流ピーク値 ΔI_{peak} が現われ， $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の Pd^{2+} 濃度が高くなるに従って ΔI_{peak} が増加した。この ΔI_{peak} と $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の Pd^{2+} 濃度の関係は図 6.17 に示す比例関係となり，DPV による Sm^{3+} 濃度測定と同様， Pd^{2+} 濃度も把握できることが分かった。つまり，白金族イオン除去工程で， Pd^{2+} 濃度が除去される状況を，DPV により把握することが期待できる。

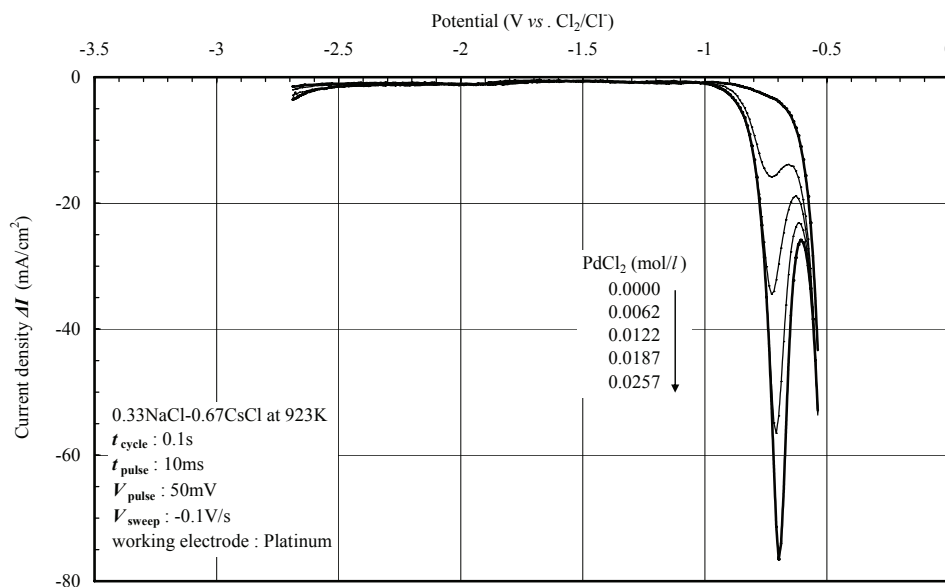


図 6.16 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中における PdCl_2 の DPV 測定結果

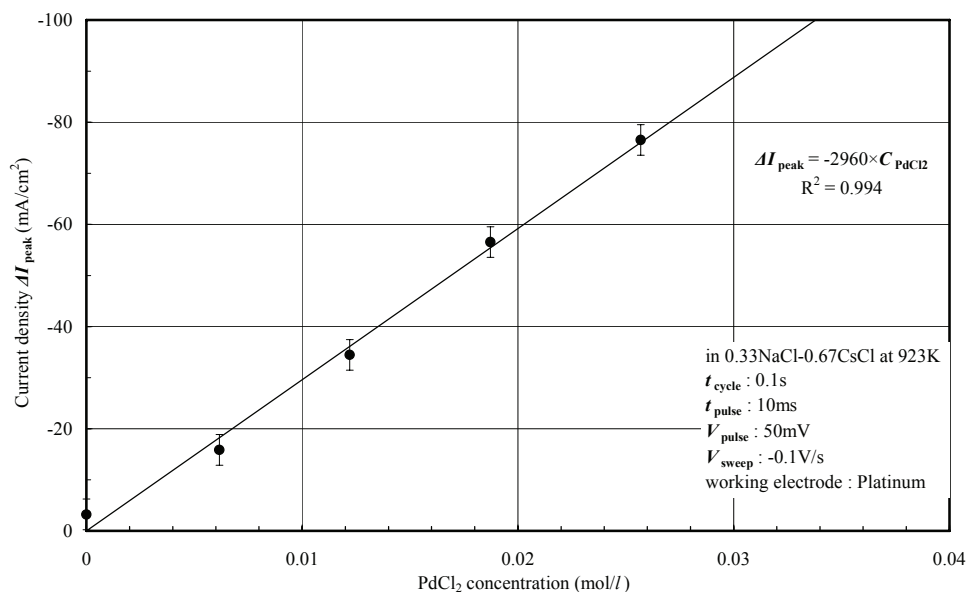


図 6.17 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中での PdCl_2 濃度とピーク電流値 ΔI_{peak} との相関

(3) Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件での DPV 測定結果

6.2.1 では、 Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存での $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応による ΔI_{peak} は、 Sm^{3+} 単独条件よりも大きくなり、その原因を作用極表面への Pd 析出による作用極表面積の増大と推定した。再度確認のため、共存条件で DPV を行い、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元、 Pd^{2+}/Pd 析出による $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$, $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Pd})$ を単独条件と比較した。その結果、図 6.18 に示すように -0.7V に現われる $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Pd})$ は共存条件と単独条件に差はなく、共存条件でも DPV による Pd^{2+} 濃度測定が可能であることが分かった。

一方、 -2.1V 付近に現われる $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ は共存条件の方が単独条件よりも大きな値を示し、 $-2.0 \sim -2.4\text{V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察された。この Pd^{2+} 共存による $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ の増加及び ΔI の形状変化は、後述する図 6.21 に示す Pd^{2+} 濃度 0.0108mol/l においても観察され、 $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ の増加は共存する Pd^{2+} 濃度と相関が認められなかった。

このことから、6.2.1 で推定した共存条件で、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応による電流ピーク値 $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ が単独条件よりも大きくなる原因は、Pd 析出による作用極表面積の増大以外に、作用極表面に析出した Pd と Sm^{3+} 又は Sm^{2+} との反応が含まれることが予想される。また、 $-2.0 \sim -2.4\text{V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察されることから、この $\Delta I_{\text{peak}}(\text{Sm})$ が現われる電位付近では 2 種類以上の反応が関与していると考えられる。

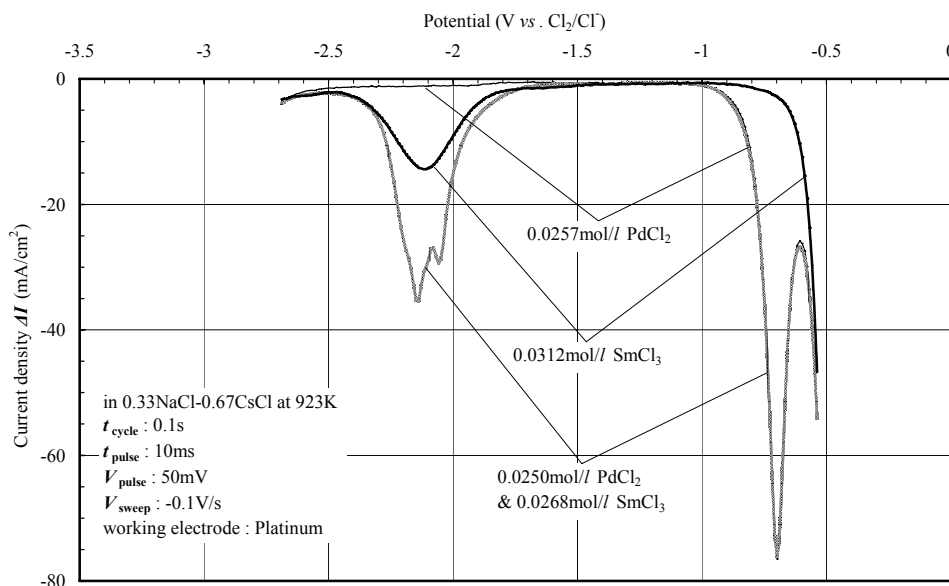


図 6.18 0.33NaCl-0.67CsCl 中での Pd^{2+} と Sm^{3+} 共存下の DPV 測定結果

(4) CV による Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存の影響評価

共存条件での DPV で, $-2.0 \sim -2.4\text{V}$ の測定電流 ΔI の形状に 2 つのピークが観察されたことから, Sm^{3+} 単独条件と Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件における酸化還元反応の相違を確認するため, 図 6.19 に示す CV を行った。

Sm^{3+} 単独条件では, -2.24V に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元ピークと -2.02V に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 酸化ピークが観察された。これら還元, 酸化のピークは, 電位掃引速度を 0.1, 0.3, 1.0V/s と変えても等しい電位に現われ, また電流ピーク値が掃引速度の平方根に比例することから, 可逆的な $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 酸化還元反応であると考えられる。これら酸化ピークと還元ピークの電位差は, 可逆的な反応であれば, 理論的に 0.176V と算出されるが, 図 6.19 に示した結果では 0.22V と若干大きな値を示した。なお, $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元電流ピークよりさらに卑側まで電位を掃引し, -2.9V 付近に Sm^{2+}/Sm 析出反応が生じることを確認している。

Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件では, Pd^{2+} が作用極表面に Pd として析出する電流ピークは -0.7V 付近に現われ, -0.8V より貴側に析出した Pd が溶解する電流が増加した。また, Sm^{3+} 単独条件で観察された $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 反応の電位領域では, 還元電流が -2.1V 付近から卑側へ増加し, 酸化電流は -2.1V 付近から貴側に急激なピークが現われた。これら酸化, 還元電流は, Sm^{3+} 単独条件で測定した $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 反応の電流値を大きく上回った。還元ピークは -2.12V で急激に増加して最大値が -2.20V に, 酸化ピークは最大値が -2.07V に現われた。掃引速度を 0.1, 0.3, 1.0V/s と変えると, 還元ピークは卑側に, 酸化ピークは貴側の電位に移動し, 電流ピーク値は掃引速度の平方根に対し比例関係を

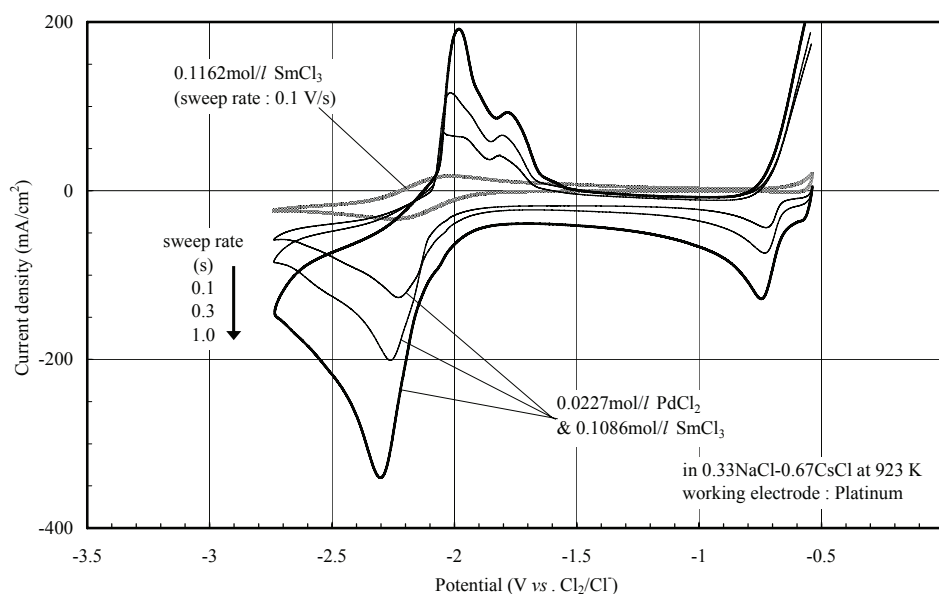


図 6.19 0.33NaCl-0.67CsCl 中での Pd^{2+} と Sm^{3+} 共存下の CV 測定結果

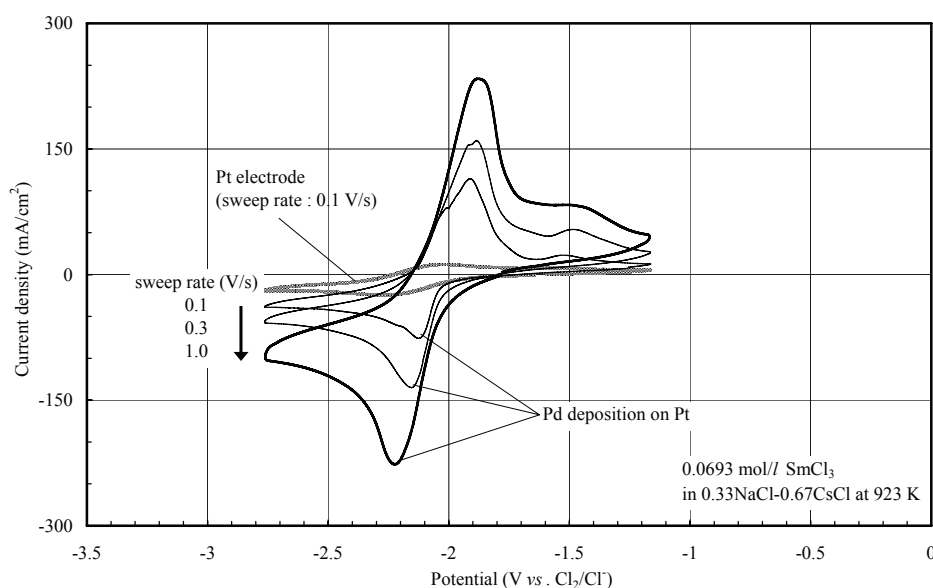


図 6.20 Pd 析出電極を用いた 0.33NaCl-0.67CsCl 中での SmCl_3 の CV 測定結果

示さなかった。掃引速度 0.1V/s での酸化と還元との最大ピーク間の電位差は 0.13V であり、 Sm^{3+} 単独条件で測定したピーク間電位差と比べて小さくなった。なお、 -2.12V の還元電流の増加をピークとすると、ピーク間電位差は 0.05V とさらに小さくなる。

この共存条件での CV 測定結果は、Pd を表面に析出させた Au 電極を用いて硫酸銅を含む硫酸溶液中の Cu^{2+}/Cu 酸化還元反応の CV 結果²⁴⁾と類似している。この報告¹³⁾によれば、Pd 表面での Cu^{2+}/Cu 反応の電流ピーク間電位差は 0.02V (電位掃引速度 0.005V/s) と狭く、この反応が Under Potential Deposition (UPD) であり、多結晶性の Pd 表面では同じ硫酸溶液環境で複数の UPD 電位が存在する。この Pd 表面の金属イオン吸着は、過塩素酸水溶液中の Ti^+ , Pb^+ , Cd^{2+} , Bi^{3+} が酸化還元電位よりも貴側の電位で金属として吸着される¹⁴⁾、つまり UPD 反応が起きることを意味する。本実験では、Pt 作用極に析出した Pd 表面に Sm が析出する UPD 反応が起きた可能性は十分に考えられる。

そこで、図 6.19 の Sm^{3+} , Pd^{2+} 共存条件で -2.20V に現われた還元ピークが、Pd 表面での Sm イオンの析出反応であることを確認するため、 $1\text{mm}\phi$ 白金表面に Pd を電解析出させた作用極を用いて Sm^{3+} 単独条件での CV を行った。その結果、図 6.20 に示すように白金作用極をそのまま用いた場合と比べて還元電流は急激な増加が見られ、Pd 表面での Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元反応に加えて Sm イオンの析出反応が生じていると考えられる。この還元ピークは -2.12V に現われ、図 6.19 で観察された還元電流が急激に増加した -2.12V と一致した。電位掃引速度を 0.1 , 0.3 , 1.0V/s と変えると、この還元ピークの

電位は卑側に移動した。

以上のことから、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件で DPV を行った場合、 -0.7V 付近で作用極表面に Pd が析出し、 -2.0V 付近で Sm^{3+} から Sm^{2+} への還元が始まり、 -2.1V 付近から Sm^{2+} が UPD 反応により Pd 表面に吸着されて Pd-Sm 化合物を生成したものと推定される。また図 6.19 に示す共存条件の CV 結果では、 -2.1V 付近の大きな酸化ピーク以外に -1.8V 付近にも酸化ピークが確認できることから、 Pd 表面に複数の Pd-Sm 化合物が生成すると予想できるが、この化合物の組成について現時点で推定はできない。

(5) Sm^{3+} 濃度測定が可能な Pd^{2+} 許容濃度の検討

Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件では、白金作用極に Pd が析出して Pd 析出表面での Sm イオンの UPD 反応が生じるため、 Sm^{3+} 濃度測定は困難と考えられる。そこで、 Sm^{3+} 濃度測定に影響を与えない Pd^{2+} 濃度範囲を確認するため、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件から Pt メッシュを陰極に用いて -0.837V の定電位電解による Pd^{2+} の析出除去を繰り返し、 Pt 線作用極を用いて DPV による測定を行った。その結果、図 6.4 に示すように電解による Pd^{2+} の析出除去が進むに従い、 -0.7V 付近の Pd^{2+}/Pd 還元反応による $\Delta I_{\text{peak(Pd)}}$ が減少し、 -2.1V 付近の測定電流 ΔI の形状が Sm^{3+} 単独条件での ΔI の形状に近付き、計 500s の電解後の $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応による $\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ が、図 6.15 の Sm^{3+} 濃度 $-\Delta I_{\text{peak(Sm)}}$ の関係と一致した。ここで、図 6.17 の Pd^{2+} 濃度 $-\Delta I_{\text{peak(Pd)}}$ の関係を基に、図 6.21 の電解 500 s 後の $\Delta I_{\text{peak(Pd)}} = -6.4\text{ mA/cm}^2$ から Pd^{2+} 濃度は 0.0022 mol/l となった。

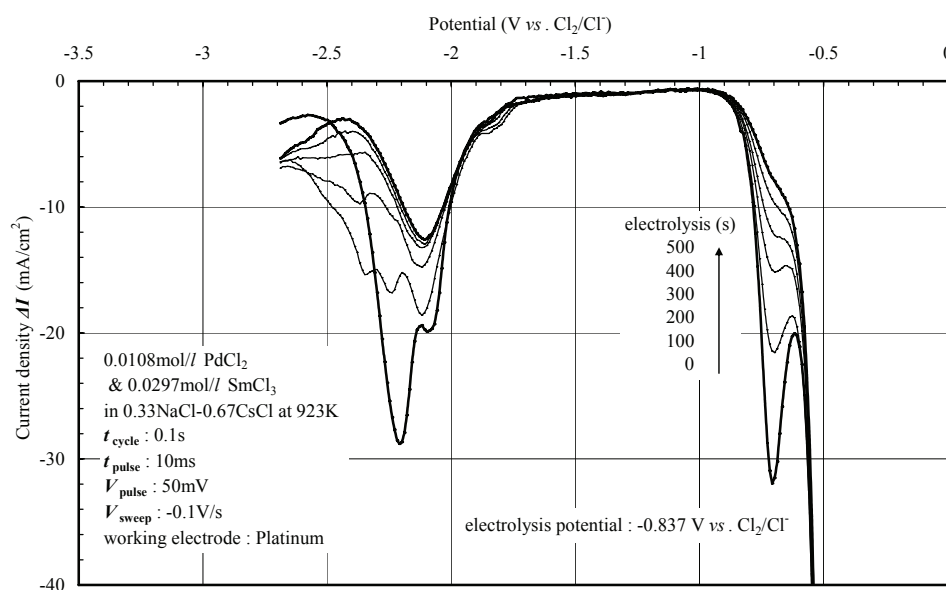


図 6.21 0.33NaCl-0.67CsCl 中での PdCl_2 電解析出除去による DPV 測定結果

そこで、 Pd^{2+} 濃度 0.0024mol/l 、 Sm^{3+} 濃度 0.0943mol/l の共存条件で DPV を行った結果、 Sm^{3+} 単独条件で図 6.15 の関係から算出される $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ よりも 6.5%大きな値を示した。この 6.5%の $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ の増加は、DPV による測定中に Pt 作用極表面に析出する Pd によって作用極表面積が増加することが原因の一つと考えられる。この Pd 析出による作用極表面積の増加については、Pd 析出後の作用極表面の物理分析等による評価が必要と考えている。ただし、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} 共存条件では、 Pd^{2+} 濃度 0.0024mol/l でも $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ の増加が確認されており、 $\Delta I_{\text{peak}(\text{Sm})}$ から Sm^{3+} 濃度を求めるには、 Pd^{2+} 濃度を 0.002mol/l 程度に抑える必要がある。言い換えれば、 Pd^{2+} 濃度を 0.002mol/l 程度に抑えることによって、想定した溶媒塩中の Sm^{3+} 濃度を DPV により把握することが可能と考えられる。

(6) まとめ

DPV による 0.33NaCl - 0.67CsCl 中 Sm^{3+} 濃度測定に与える Pd^{2+} の影響を確認するため、 Pd^{2+} 濃度 $0.0062\sim 0.0257\text{ mol/l}$ の 0.33NaCl - 0.67CsCl を用いて DPV を行った。その結果、 Pd^{2+}/Pd 析出電位付近の電流ピーク値から Pd^{2+} 濃度が測定できることを明らかにした。また、 Sm^{3+} と Pd^{2+} の共存条件では、DPV により Pd^{2+} 濃度測定はできるが、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元電位付近に別の反応が重なるため、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 濃度が測定できないことが明らかとなった。この $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元電位付近の別の反応は、作用極に析出した Pd 表面に Sm がアンダーポテンシャル析出するためと推定される。 Pd^{2+} が共存する条件で、DPV により Sm^{3+} 濃度を測定するには、 Pd^{2+} 濃度を 0.002 mol/l 程度に抑える必要があることを確認した。

6.3 DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度その場測定実験

6.2 節の結果から、DPV が酸化物電解法プロセス塩中の溶存イオン濃度をその場測定する有望な手法であると判断した。しかし、実プロセス塩中に溶存する主要なイオンは UO_2^{2+} であり、DPV で検出する還元反応は、第 3 章で述べたように、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2$ 、 $\text{UO}_2^+/\text{UO}_2$ の 3 種類の反応があるため、測定可能な濃度範囲や共存イオンの影響等、不明な点が多い。

そこで、本節では、酸化物電解法プロセス塩中に溶存する主要なイオンである UO_2^{2+} を対象に、DPV によるイオン濃度その場測定実験を行い、適用可能な UO_2^{2+} 濃度範囲を検討した。また、酸化物電解法のプロセス模擬塩を調製し、工程を模擬したプロセス実験を行いながら、DPV による溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度をモニターする測定実験を行った。なお、プロセス模擬塩の組成は、塩素化溶解工程後の溶媒塩中に溶存するイオンとして、核燃料物質を UO_2^{2+} 、白金族元素を Pd^{2+} 、希土類元素を Sm^{3+} 、 Nd^{3+} 又は Ce^{3+} に置き換えて、燃料装荷から MOX 電解までのサイクル数等によるこれら塩化物濃度の相違を検討し、表 6.3 に示す二重枠の 2 条件で行った。プロセス模擬塩の濃度は、過去のプロセス実験^{12,15,16)}の UO_2^{2+} 濃度を参考に設定した。

表 6.3 塩素化溶解工程後における想定イオン濃度

Metal weight ratio [Uranium]/[Others] (M-wt%)		Concentration in salt (wt%)			
		1 st -cycle	5 th -cycle	10 th -cycle	20 th -cycle
5.0 / 95.0	UO_2Cl_2	5.200	5.200	5.200	5.200
	PdCl_2	0.103	0.103	0.103	0.103
	CeCl_3	0.032	0.159	0.317	0.634
	NdCl_3	0.087	0.436	0.871	1.743
	SmCl_3	0.017	0.084	0.168	0.337
10.0 / 90.0	UO_2Cl_2	10.400	10.400	10.400	10.400
	PdCl_2	0.205	0.205	0.205	0.205
	NdCl_3	0.237	1.185	2.372	4.743
	SmCl_3	0.034	0.168	0.336	0.672

6.3.1 DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度測定実験

DPV による溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度その場測定が適用できる UO_2^{2+} 濃度範囲の検討するため、本研究では、0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度をパラメータとした DPV 測定実験を行った。

(1) 実験方法

測定試料は、純度 99.99% の AAPL 製試薬 0.33NaCl-0.67CsCl を溶媒塩として用い、3.1.1(1) に示した方法で調製した UO_2Cl_2 含有ペレットを添加した。電極は、作用極に 1mm ϕ の白金線、対極に 3mm ϕ グラッシーカーボン棒、参照極に銀/塩化銀電極（パイレックス管/4.85 mol%AgCl 含有 0.33NaCl-0.67CsCl/0.5mm ϕ Ag）を用いた。測定セルは、内径 13mm ϕ の石英製丸底管に、約 10g の 0.33NaCl-0.67CsCl を装荷して 923K に加熱溶融し、試料の溶融を確認した後、電極類をセットした。測定試料に供した UO_2Cl_2 含有ペレットは、 UO_2Cl_2 濃度が 0.102, 1.04, 1.62mol/l の 3 種類を用いた。

DPV は、図 6.4 の電位掃引パターンで、表 6.2 に示した条件で行った。なお、DPV 測定電流 ΔI のピーク値 ΔI_{peak} は、式(6-1)に示した溶媒塩中の酸化体濃度 C_o と比例し、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元反応の電子数は $n=1$ となる。

(2) DPV による UO_2^{2+} 濃度測定結果

白金作用極を用いて DPV を行った結果、図 6.22 に示す $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応と考えられる単一の電流ピークを -0.9V に観察した。この -0.9V 付近の

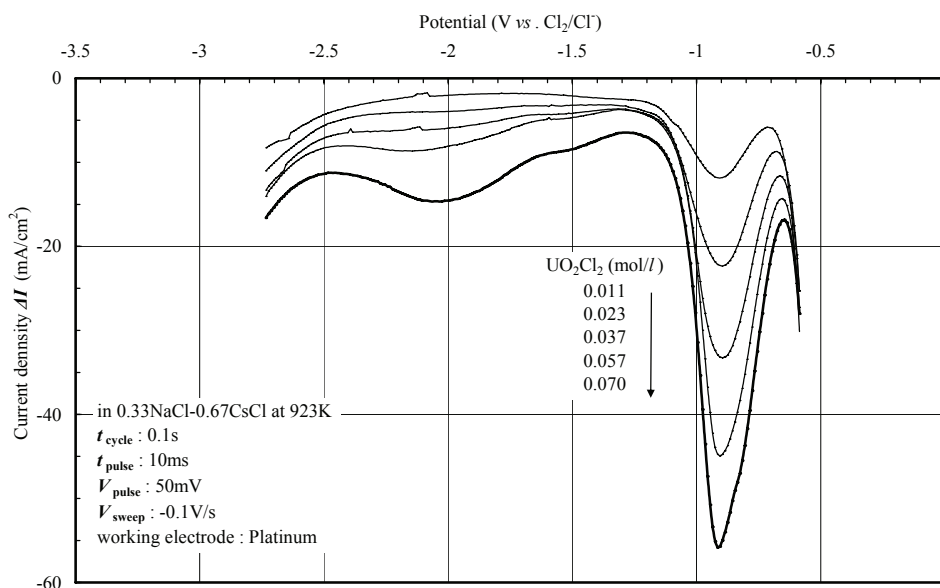


図 6.22 白金作用極を用いた UO_2Cl_2 の DPV 測定結果

ΔI_{peak} は、3.1 節で求めた 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が -0.903V であることから、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ への還元反応による電流と判断できる。この電流ピークは、0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度が高くなるに従って増加し、ピーク電流値と溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度との相関をプロットすると、図 6.23 に示す良好な直線関係を示すことが分かった。このことから、白金作用極を用いることで、DPV によるピーク電流値 ΔI_{peak} から 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度を求めることは十分可能と判断した。なお、図 6.23 中の -0.5V 付近の巨大な電流は、白金の溶解・析出反応である。

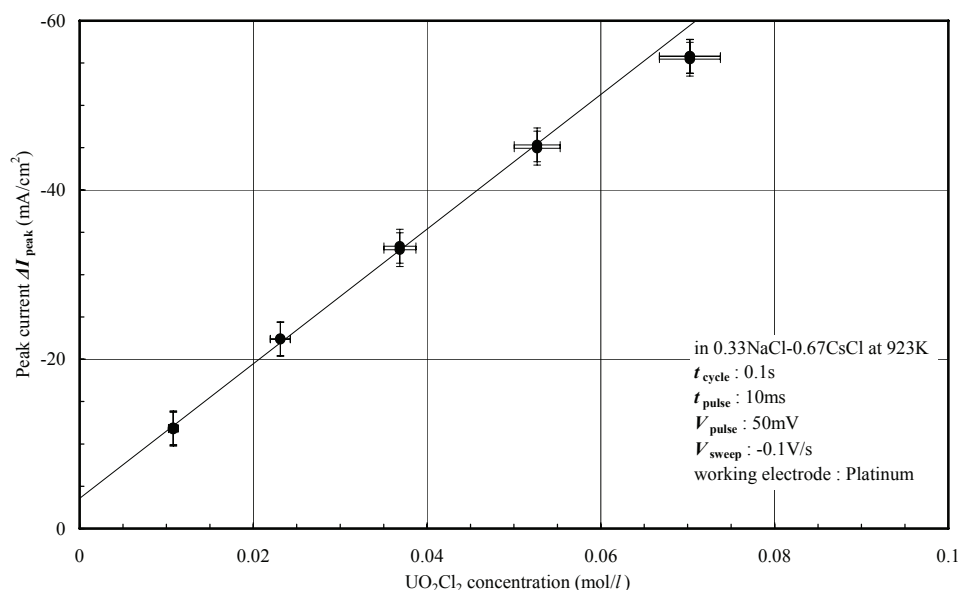


図 6.23 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2Cl_2 濃度と DPV 測定電流 ΔI_{peak} の相関

(3) ピーク値による UO_2^{2+} 高濃度測定の可能性

UO_2^{2+} 濃度 0.1mol/l 以下の濃度が低い条件では、 UO_2^{2+} 濃度と DPV 測定ピーク電流値 ΔI_{peak} には図 6.23 に示す良好な直線関係が得られた。しかし、過去の MOX 電解実験^{15,16)}での 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度も 0.8mol/l ($10\text{wt}\%$) であり、実プロセスでも同等以上の UO_2^{2+} 濃度が想定される。そこで、 UO_2^{2+} 濃度 0.1mol/l 以上の条件における DPV による UO_2^{2+} 濃度測定の可能性を確認するため、 UO_2^{2+} 高濃度条件での DPV 測定実験を行った。

DPV の結果、図 6.24 に示すように UO_2^{2+} 濃度が低い条件では、 $0.011, 0.023, 0.037, 0.057, 0.070\text{mol/l}$ と高くなるに従い、 -0.9V 付近のピーク電流値 ΔI_{peak} は増加することが確認できる。一方、 UO_2^{2+} 濃度を $0, 0.028, 0.101, 0.233, 0.376, 0.525, 0.698, 0.853\text{mol/l}$ と高い濃度条件にすると、 UO_2^{2+} 濃度 0.525mol/l 以上で ΔI_{peak} はほぼ一定となる。

図 6.22 に示した -2.0V 付近に現われた電流値 ΔI の緩やかなピーク、及び図 6.24 の $-1.3 \sim -2.3\text{V}$ に見られる電流値 ΔI のピークは、DPV 測定直後の白金作用極表面に黒色の UO_2 と推定される析出物の付着が観察されたことから、 UO_2^{2+} から UO_2 、又は UO_2^+ から UO_2 への析出反応によるものと考えられる。比較のため、DPV による測定を -1.3V 付近で中断したところ、白金作用極表面の析出物はほとんど見られなかった。

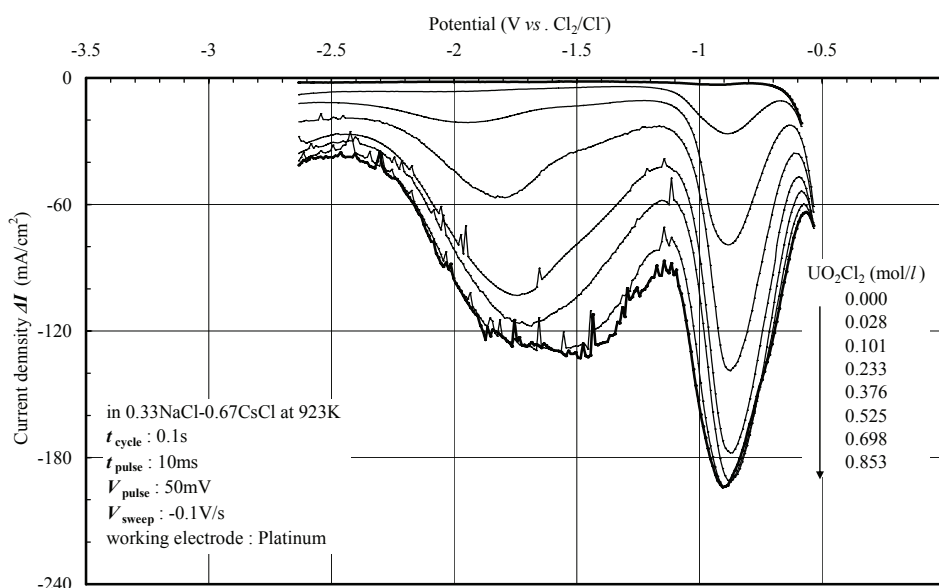


図 6.24 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2Cl_2 高濃度条件での DPV 測定結果

次に、0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度と -0.9V 付近のピーク電流値 ΔI_{peak} との関係性をまとめると、図 6.25 に示すように、約 0.1mol/l 以下では直線的に増加していたピーク電流値 ΔI_{peak} が、 UO_2^{2+} 濃度が高くなるに従って徐々に増加傾向が小さくなり、約 0.5mol/l 付近で ΔI_{peak} が飽和していることが明らかとなった。つまり、ピーク電流値 ΔI_{peak} から測定できる 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度は、図 6.25 に示した関係から約 0.4mol/l 以下と考えられる。

今回の DPV 測定条件を変えることで、測定できる UO_2^{2+} 濃度範囲が広がる可能性は考えられるが、次の点で測定条件を変更することは容易でない。まず、プロセス環境を考慮すると、溶存イオンの作用極表面への析出による影響を抑え、かつ迅速なイオン濃度測定を実現するために、電位掃引速度 $V_{\text{sweep}} = -0.1\text{V/s}$ を設定しており、極端に遅くすることは好ましくないと考えられる。また、パルス周期 $t_{\text{cycle}} = 0.1\text{s}$ は $V_{\text{sweep}} = -0.1\text{V/s}$ で電位を掃引した場合の測定点の分解能を 10mV 間隔とするためであり、パルス幅 $t_{\text{pulse}} = 10\text{ms}$ は ΔI への与える充電電流の影響を回避するために設定している。また、パルス電

圧 $V_{\text{pulse}}=50\text{mV}$ の他に $10, 100\text{mV}$ と変えたところ、測定ピーク電流値 ΔI は、式(6-1)の関係に従って増減するが、約 0.5mol/l の UO_2^{2+} 濃度でピーク電流値 ΔI_{peak} が飽和する傾向が同様に観察された。

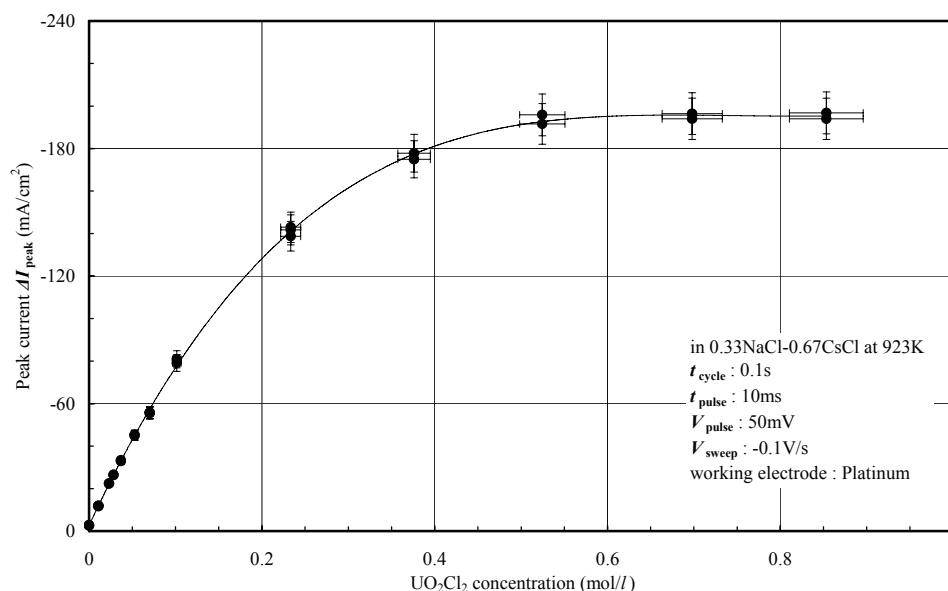


図 6.25 UO_2Cl_2 高濃度条件での UO_2Cl_2 濃度と DPV 測定電流 ΔI_{peak} の相関

(4) 平均電流値による UO_2^{2+} 高濃度測定の可能性

図 6.25 に示したようにピーク電流値 ΔI_{peak} から測定できる UO_2^{2+} 濃度は約 0.4mol/l 以下と考えられることから、DPV で得られる ΔI の波形に着目した。図 6.24 に示した UO_2^{2+} 高濃度条件での DPV 測定結果において、 UO_2^{2+} から UO_2^+ への還元反応は、 -0.9V 付近を頂点として $-1.15 \sim -0.65\text{V}$ の範囲で測定電流値 ΔI の分布が観察できる。この $-1.15 \sim -0.65\text{V}$ の測定電流値 ΔI の分布は、 UO_2^{2+} 濃度が 0.5mol/l を超えてピーク電流値 ΔI_{peak} が飽和した後も、 UO_2^{2+} 濃度が高くなるに従って増加する傾向が観察できる。

そこで、 $-1.15 \sim -0.65\text{V}$ の範囲における測定電流値 ΔI の平均値 $\Delta I_{(-1.15\text{V to } -0.65\text{V})}$ を算出し、図 6.26 に示す UO_2^{2+} 濃度との関係をまとめた。その結果、 UO_2^{2+} 濃度が 0.5mol/l 以上の条件においても $\Delta I_{(-1.15\text{V to } -0.65\text{V})}$ の増加傾向が確認できることが明らかとなった。しかし、 $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中において、 $-1.15 \sim -0.65\text{V}$ の範囲に標準酸化還元電位を示す溶存イオンとして Pd^{2+} 等の白金族元素や Eu^{3+} 等の希土類元素が共存するため、安易にこの手法を用いることは適切でない。

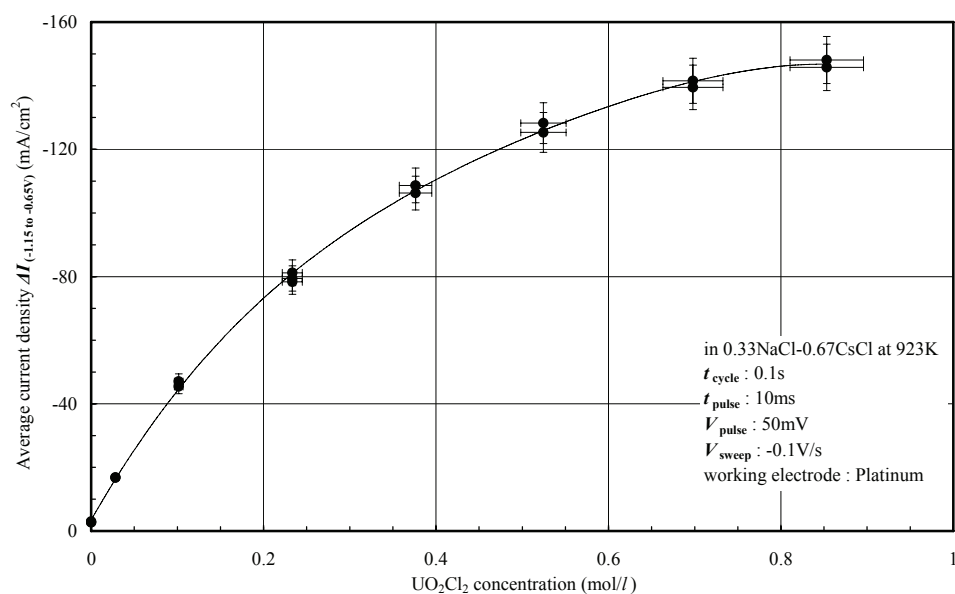


図 6.26 UO₂Cl₂ 濃度と DPV 測定電流平均値の関係

(5) まとめ

UO₂²⁺濃度 0.1mol/l 以上の条件における DPV による UO₂²⁺濃度測定の可能性を確認するため, 0.33NaCl-0.67CsCl 中における UO₂²⁺の DPV 測定実験を行った。その結果, UO₂²⁺/UO₂⁺標準酸化還元電位 (−0.903V) 付近にピーク電流値 ΔI_{peak} が得られたことから, この ΔI_{peak} は UO₂²⁺から UO₂⁺への還元反応によるものと判断した。また, UO₂²⁺濃度が高くなるに伴い ΔI_{peak} は増大し, UO₂²⁺濃度 0.1mol/l (1.4wt%) 以下では良好な直線関係を示すが, 0.5mol/l 以上では ΔI_{peak} が飽和することから, DPV による ΔI_{peak} から定量可能な UO₂²⁺濃度は 0.4mol/l (5wt%) 以下と考えられる。

6.3.2 酸化物電解法プロセス模擬環境での溶存イオン濃度測定実験

6.3.1 で述べた UO_2^{2+} 濃度が高い条件での DPV 測定実験から、測定できる 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度は約 0.4mol/l (5wt%) 以下と考えられる。一方、酸化物電解法プラント設計研究では、0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度として約 0.8mol/l (10wt%) 以上を想定している。

そこで、本研究では、プロセス塩中の溶存イオン濃度その場測定手法として、DPV が適用できることを確認するため、表 6.3 に示した UO_2^{2+} 濃度を 0.4mol/l (5wt%) 及び 0.8mol/l (10wt%) に主な FP イオンを添加した模擬プロセス塩を調製し、白金族除去、 UO_2 析出回収工程のプロセス実験と並行して、DPV による残留イオン種及びその濃度のモニターを行った。また、 UO_2^{2+} を含むプロセス模擬プロセス塩での実験前に、FP イオンのみを添加した 0.33NaCl-0.67CsCl を用いて白金族除去を想定した Pd 除去、及び UO_2^{2+} が共存した場合の DPV による Pd^{2+} 検出を確認するための予備実験を行った。

(1) 実験方法

6.3.1 と同様、測定試料は、AAPL 製塩化物試薬 0.33NaCl-0.67CsCl, NdCl_3 , CeCl_3 , SmCl_3 , PdCl_2 を用い、3.1.1(1)に示した方法で調製した 29.6wt% UO_2Cl_2 含有ペレットを添加した。電極は、作用極に 1mmφの白金線、対極に 3mmφグラッシーカーボン棒、参照極に銀/塩化銀電極を用いた。測定セルは、内径 13mmφの石英製丸底管に、測定試料の組成を調整の上、装荷して 923K に加熱溶融し、試料の溶融を確認した後、電極類をセットした。DPV 測定条件は、6.3.1 と同条件である。なお、DPV 測定電流 ΔI のピーク値 ΔI_{peak} は、式(6-1)に示した溶媒塩中の酸化体濃度 C_o と比例し、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 還元反応、 $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応の電子数は $n=1$, Pd^{2+}/Pd 析出反応は $n=2$, Nd^{3+}/Nd 析出反応、 Ce^{3+}/Ce 析出反応は $n=3$ となる。

(2) DPV による FP イオン検出の確認

0.33NaCl-0.67CsCl 中に溶存する Sm^{3+} の DPV は、6.2 節で検討したが、 Nd^{3+} 及び Ce^{3+} については、図 6.13 に示した多元素イオン共存条件のみであるため、白金作用極を用いて Nd^{3+} 及び Ce^{3+} の DPV を行った。 Nd^{3+} の DPV の結果、図 6.27 に示すように -2.5V 付近に $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ 還元反応によるピーク電流、-2.8V 付近に Nd^{2+}/Nd 析出反応による急峻なピーク電流が測定された。これら -2.5V 付近及び -2.8V 付近のピーク電流は Nd^{3+} 濃度を変えても一定であり、白金作用極表面における Nd-Pt 合金生成による電流とも考えられる。-3.0V 以下のピーク電流は、 Nd^{3+}/Nd 析出反応と推定される。また、 Nd^{3+} と Sm^{3+} が共存した場合、図 6.27 中の薄線に示す -2.1V 付近に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応によ

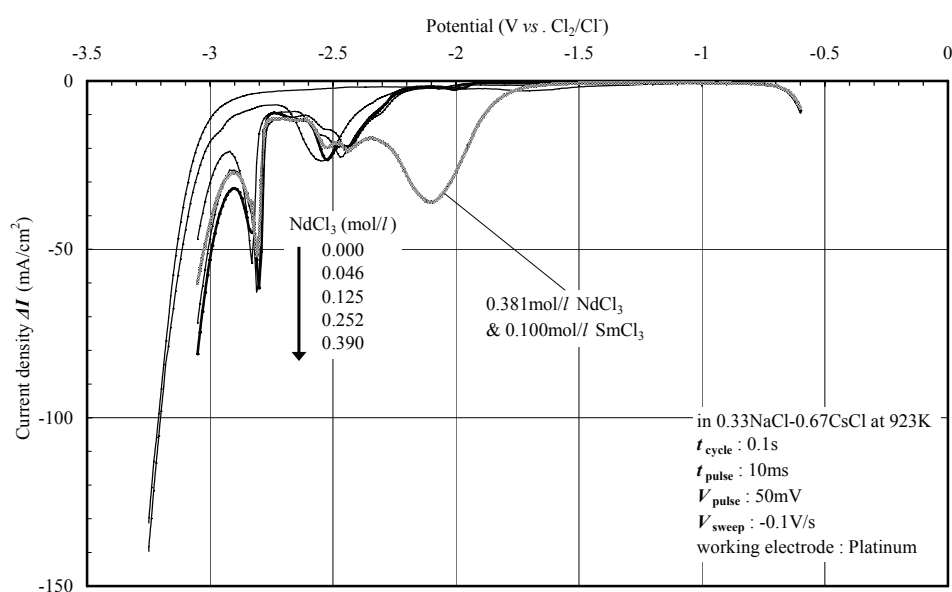


図 6.27 0.33NaCl-0.67CsCl 中における NdCl_3 の DPV 測定結果

るピーク電流が測定でき、このピーク電流値 ΔI_{peak} は図 6.15 に示した Sm^{3+} 濃度との関係を満たした。このことから、 Nd^{3+} と Sm^{3+} の共存条件においても DPV による Sm^{3+} の濃度測定は十分可能と判断する。

また、 Ce^{3+} の DPV の結果、図 6.28 に示すように、 -1.8V 付近及び -2.0V 付近に微小なピーク電流が観察されるものの、 -2.5V 付近に $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{2+}$ 還元反応又は Ce^{3+}/Ce 析出反応と推定されるピーク電流が測定された。このピーク

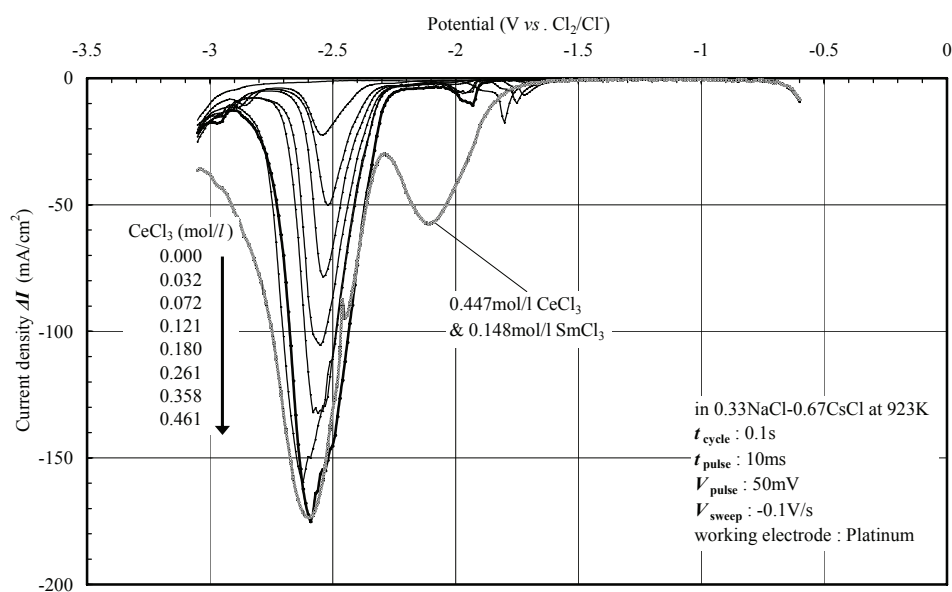


図 6.28 0.33NaCl-0.67CsCl 中における CeCl_3 の DPV 測定結果

電流値 ΔI_{peak} は Ce^{3+} 濃度が高くなるに従って増加することから、 Ce^{3+} が単独で溶存した場合、DPV による Ce^{3+} 濃度測定は可能と考えられる。また、 Ce^{3+} と Sm^{3+} が共存した場合、図 6.28 中の薄線に示すように -2.1V 付近に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応によるピーク電流が測定でき、このピーク電流値 ΔI_{peak} は図 6.15 に示した Sm^{3+} 濃度との相関を満たし、 Ce^{3+} と Sm^{3+} の共存条件においても DPV による Sm^{3+} の濃度測定は可能と判断する。

次に、酸化物電解法の白金族イオン除去前後における希土類イオンの DPV 結果を確認するため、 Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} を共存した場合の DPV を行い、その後 Pd を除去した状態で DPV を行った。ここで、 Pd^{2+} 除去前の Nd^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Sm^{3+} 、 Pd^{2+} の各濃度は、プロセス塩の UO_2^{2+} 濃度が 5wt% に溶解された場合を想定した。

DPV の結果、図 6.29 中の太線に示すように Pd 除去前の Pd^{2+} 共存状態で -2.3V 付近に巨大なピーク電流が観察された。このピーク電流は -0.7 付近のピーク電流で示される Pd^{2+}/Pd 析出反応によって白金作用極表面に Pd が析出し、6.2.2 で述べたように -2.1V 付近で Sm^{3+} から還元した Sm^{2+} が作用極表面の Pd 上にアンダーポテンシャル析出したためと想定されるが、詳細は不明である。その後、電解電位 -1.3V の定電位電解による Pd 除去を行ったところ、図 6.29 中の細線に示すように -0.7V 付近の Pd^{2+}/Pd 析出反応によるピーク電流が低下することを確認した。また、Pd 除去後、 -2.3V 付近のピーク電流の大幅な低下が観察され、 -2.8V 付近に図 6.27 に示した Nd^{2+}/Nd 析出反応と推定される急峻なピーク電流が観察された。今回の DPV 測定実験では

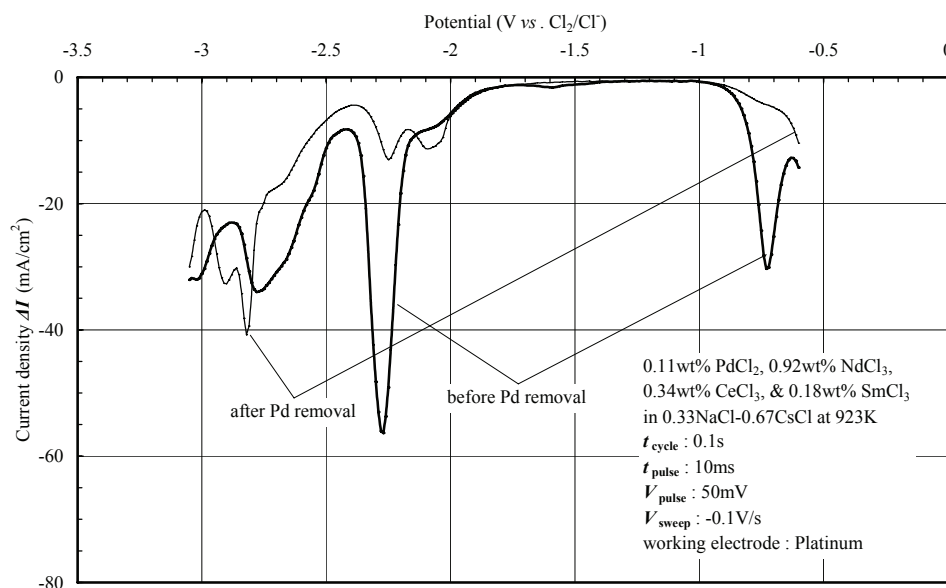


図 6.29 0.33NaCl-0.67CsCl 中の希土類イオン共存下での PdCl_2 の検出

透明な石英製セルを用いているため、可視光領域において非常に大きな吸収を示す Pd^{2+} が溶媒塩中に残留した場合、溶媒塩を目視観察することで Pd^{2+} 残留の程度を容易に把握できる。

(3) UO_2^{2+} 共存下での DPV による Pd^{2+} 検出の可能性

DPV による Pd^{2+} 濃度測定は、図 6.16 に示したように Pd^{2+} 単独で溶存した場合、酸化物電解法プロセスの想定 Pd^{2+} 濃度範囲で適用できる。しかし、プロセスの白金族除去工程を想定した場合、 UO_2^{2+} が多量に共存する条件で Pd^{2+} の残留を確認する必要がある。そこで、DPV による 0.20mol/l UO_2^{2+} 共存下での Pd^{2+} 検出可能性を確認する DPV を行った。

DPV の結果、図 6.30 に示すように、 -0.7V 付近に Pd^{2+}/Pd 析出反応によるピーク電流が測定でき、このピーク電流値 ΔI_{peak} は、 Pd^{2+} 濃度が高くなるに従って大きくなる傾向が認められた。しかし、 -0.9V 付近の $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応によるピーク電流とこの ΔI_{peak} が重なるため、 ΔI_{peak} から直接 Pd^{2+} 濃度を定量することは困難である。

ただし、溶媒塩中に Pd^{2+} が残留した場合、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応によるピーク電流の波形 (-0.9V を中心とした正規分布) に、 -0.7V 付近にショルダーが観察されることで Pd^{2+} 残留は判断できる。

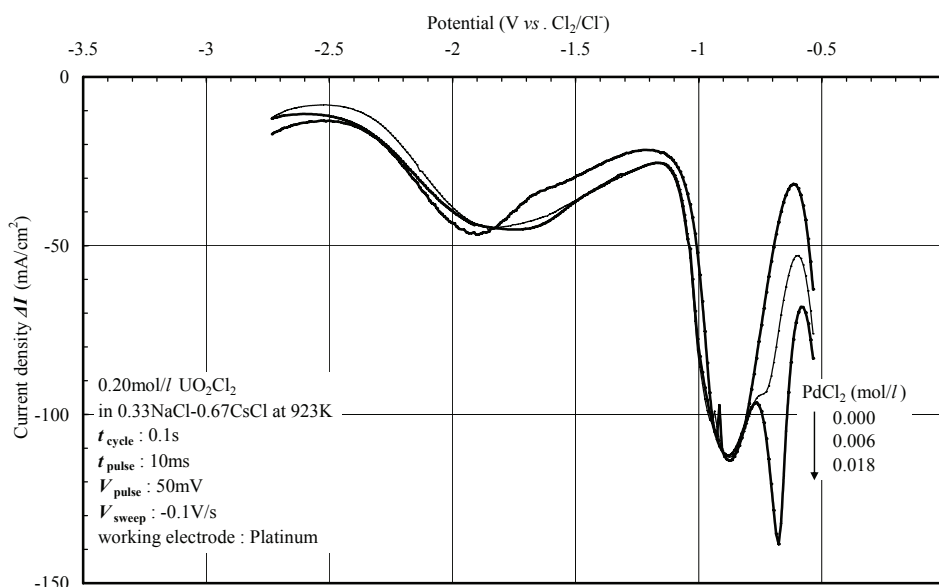


図 6.30 UO_2Cl_2 と PdCl_2 共存下での DPV 測定結果

(4) 酸化物電解法プロセス模擬環境での DPV 測定実験

UO_2^{2+} 濃度が 5.22wt% (約 0.4mol/l) 及び 10.42wt% (約 0.8mol/l) の条件で、この UO_2^{2+} 濃度の使用済燃料から同伴が想定される FP イオン(希土類: Nd^{3+} , Ce^{3+} , Sm^{3+} , 白金族: Pd^{2+}) を添加した模擬プロセス塩を調製し、DPV による残留イオン種及びその濃度を確認しながら、酸化物電解法プロセスの白金族除去及び UO_2 析出回収を行った。

模擬プロセス塩の初期状態における DPV の結果、図 6.31 に示すように、 -0.7V 付近に Pd^{2+}/Pd 析出反応によるピーク電流、 -0.9V 付近に $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^{+}$ 還元反応によるピーク電流が観察される。これら模擬プロセス塩を用いて、白金族除去及び UO_2 析出回収を進めながら、定期的に DPV による残留イオンの確認を行った。白金族除去は、過去の白金族回収実験¹²⁾を参考に、 $0.002\text{mA}/\text{cm}^2$ の低電流密度条件の定電流電解により、白金メッシュ作用極への析出除去を行い、 UO_2 析出回収は $-0.7\sim-0.9\text{V}$ の定電位電解による析出回収を行った。対極及び UO_2 析出回収時の作用極は、 UO_2^{2+} 濃度 10.42wt%ではグラファイトを用い、5.22wt%ではグラッシーカーボンを用いた。

実験の結果、 UO_2^{2+} 濃度 10.42wt%の塩組成では、白金族除去において Pd とともに UO_2 の析出が観察され、またグラファイト対極を用いたことによる U^{4+} の生成が観察された。Pd とともに UO_2 析出が生じたことから、低電流密度条件の定電流電解による白金族除去は、後述する UO_2^{2+} 濃度 5.22wt%の塩組成における Pd 除去の成功例から、塩中の UO_2^{2+} 濃度を低くする必要がある。

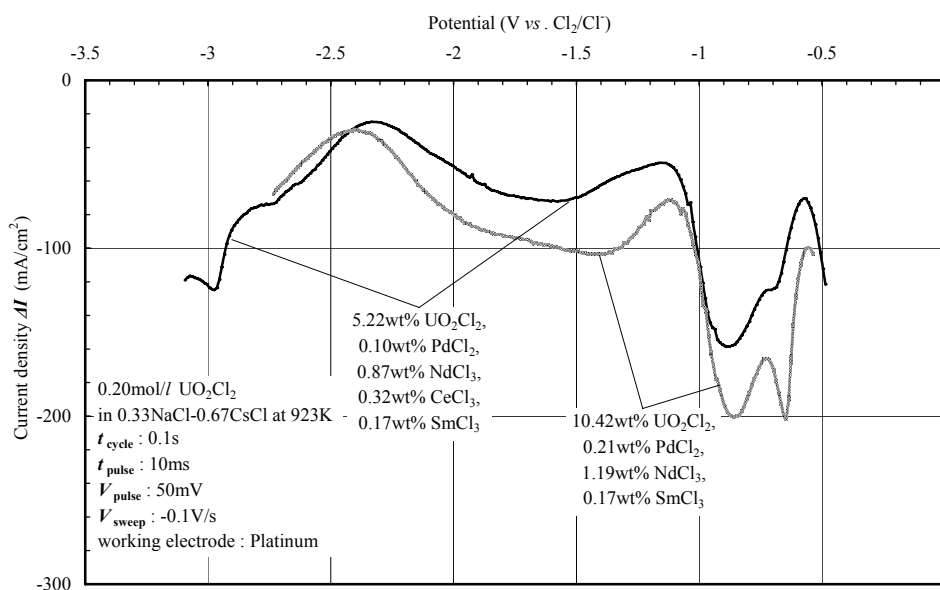


図 6.31 模擬プロセス塩初期状態の DPV 測定結果

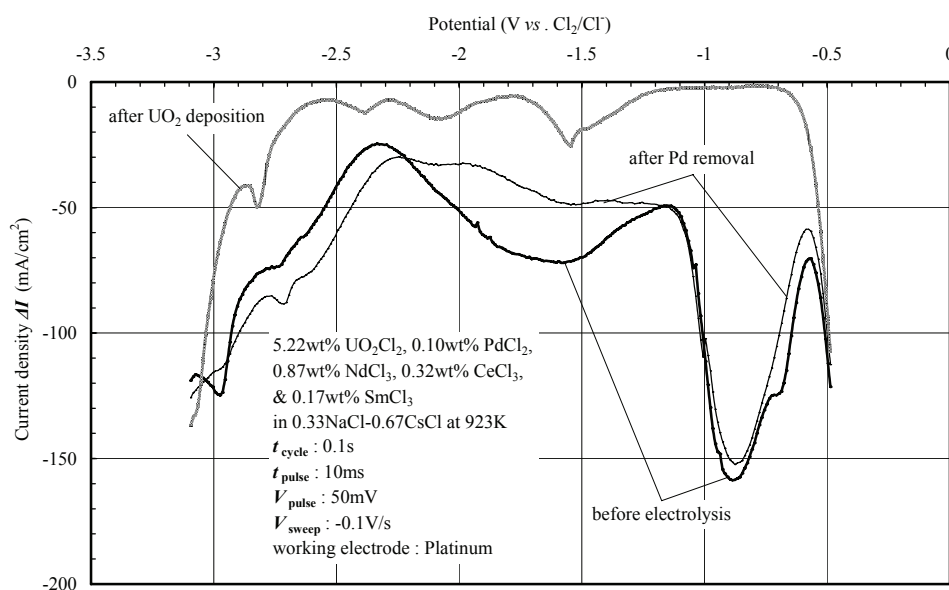


図 6.32 プロセス模擬条件での DPV 測定結果

次に、 UO_2^{2+} 濃度 5.22wt%の溶媒塩で、白金メッシュ作用極、グラッシーカーボン対極を用いて定電流電解による白金族除去を行った。白金族除去は電解を繰り返して行い、電解電位が負側に移行した時点で終了した。白金族除去が進むにつれて、DPV 測定電流は、図 6.32 中の太線で示した電解前の -0.7V 付近の電流ピークショルダーが徐々に減少し、白金族除去完了後は、図 6.32 中の細線で示すように消失した。引き続き、作用極及び対極ともにグラッシーカーボンを用いて、電解電位を -0.7V から段階的に負側に設定し、最終的に -0.9V で定電位電解での UO_2 析出回収を繰り返し、電解電流が 0.01mA 程度に小さくなった時点で UO_2 析出回収を終了した。 UO_2 析出回収の電解と DPV を繰り返し行った結果、 -0.9V 付近の電流ピークが徐々に小さくなることが観察でき、 UO_2 析出回収完了後に測定した DPV 結果においては、図 6.32 中の薄線で示すように、 -0.9V 付近の $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元反応によるピーク電流は消失していた。なお、この図 6.32 中の薄線で示した UO_2 析出回収後における -1.5V 付近のピーク電流は、第 4 章で述べた $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}) = -1.481\text{V}$ であることから、グラッシーカーボンからの溶出した炭素と UO_2^{2+} が反応して U^{4+} が生成し、 $\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+}$ 還元反応を検出したものと推定される。また、 -2.1V 付近に $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$ 還元反応、 -2.8V に上記(1)で述べた Nd^{2+}/Nd 析出反応によるピーク電流を観察した。

(5) まとめ

酸化物電解法プロセス塩中の溶存イオン濃度の測定手法として、DPV が適用できることを確認するため、 UO_2^{2+} 濃度が 5.22wt% (約 0.4mol/l) 及び 10.42wt% (約 0.8mol/l) の条件となる、想定される主な FP イオンをさらに添加した模擬プロセス塩を調製し、DPV による残留イオン種及びその濃度を確認しながら、酸化物電解法プロセスの白金族除去及び UO_2 析出回収を行った。その結果、 UO_2^{2+} 濃度 5.22wt% の溶媒塩を用いた白金族除去及び UO_2 析出回収において、DPV によって溶存する Pd^{2+} 及び UO_2^{2+} の濃度が低下していく状況が確認できた。

このことから、酸化物電解法プロセス塩中の溶存イオン濃度測定手法として、本研究で選定した DPV が有望であることが確認できた。また、 UO_2^{2+} 濃度 10.42wt% の溶媒塩では白金族除去において Pd とともに UO_2 の析出が観察され、 UO_2^{2+} 濃度 5.22wt% の溶媒塩では Pd 除去ができたことから、低電流密度条件の定電流電解による白金族除去を行うには、溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度を低く抑える必要があると考えられる。

6.4 乾式再処理プロセスで用いるアルカリ塩化物溶融塩組成の検討

これまで、乾式再処理プロセス研究では、LiCl-KCl 共晶塩 (0.59LiCl-0.41KCl)、NaCl-KCl 等モル塩 (0.5NaCl-0.5KCl)、NaCl-CsCl 共晶塩 (0.33NaCl-0.67CsCl) 等が用いられた。0.59LiCl-0.41KCl が金属電解法プロセスで採用された経緯は、Willit ら¹⁷⁾によれば表 6.4 に整理できる。一方、0.33NaCl-0.67CsCl が酸化物電解法プロセスで採用された経緯は、プロセス実験^{18,19)}を基にまとめると表 6.5 となる。なお、これら塩組成の変更は、プロセス実験で生じた不都合をその都度対応してきた印象を受ける。

そこで、本研究では、乾式再処理プロセスを実用化する上で、溶媒塩として必要な条件を洗い出し、適切なアルカリ塩化物溶融塩組成を検討した。

表 6.4 金属電解法プロセス研究の変遷と塩組成¹⁷⁾

研究内容		塩組成
1930 年代	塩化物溶融塩からの U 回収研究	NaCl-KCl 混合塩
1940 年代	Manhattan 計画と並行して U 回収研究	BaCl ₂ -KCl-NaCl 混合塩
1950 年代	高純度 U 金属の回収研究	BaCl ₂ -KCl 混合塩
	BaCl ₂ -KCl と同性能の低融点塩調査	LiCl-KCl 共晶塩

表 6.5 酸化物電解法プロセス研究の変遷と塩組成^{18,19)}

研究内容		塩組成
1960 年代	UO ₂ &PuO ₂ の回収研究	LiCl-KCl 共晶塩
1970 年代	UO ₂ Cl ₂ 溶解度向上, UO ₂ &PuO ₂ 顆粒製造	NaCl-KCl 等モル塩
1980 年代	プロセス温度低下, 装置材料腐食軽減	NaCl-CsCl 共晶塩

6.4.1 乾式再処理プロセス溶媒塩の必要条件

酸化物電解法で用いる 0.33NaCl-0.67CsCl は、図 6.1 に示した使用済燃料の溶解工程で、使用済燃料中の FP である放射性 Cs を希釈することから、溶媒塩の構成元素である Cs と放射性 Cs の分離が技術的に不可能なため、溶媒塩廃棄物の処理、処分に大きな負担を負わせる。つまり、乾式プロセスに適用するアルカリ塩化物溶融塩は、CsCl を含まない組成が望ましい。

また、アルカリ塩化物溶融塩のような高融点の溶媒を用いたプロセスでは、溶媒塩の凝固を防ぐため、融点より 100～150 度高い温度で使用する。アルカリ塩化物の融点は、図 6.33²⁰⁾に示すように 0.33NaCl-0.67CsCl の融点が約 500℃ (773K) であり、酸化物電解法のプロセス温度は 650℃ (923K) を基準として

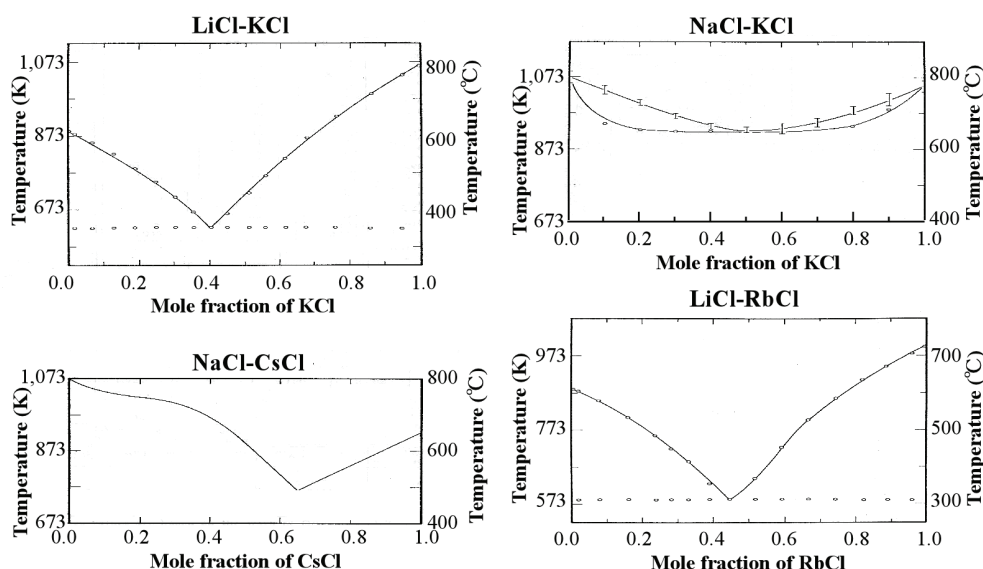


図 6.33 アルカリ塩化物溶融塩の融点¹²⁾

いる。この値は、融点約 350℃ (623K) の 0.59LiCl-0.41KCl を用いる金属電解法の基準温度 500℃ (773K) よりも 150 度高い。プロセス温度が高くなれば、プロセス制御等に関わる操作が難しくなる以外に、塩化物との接触による装置材料の腐食も激しくなるため、融点の低い塩組成を選択する必要がある。

一方、金属電解法で用いる 0.59LiCl-0.41KCl は、金属燃料を対象とした場合は適切な組成と考えられるが、酸化物燃料を扱う際に問題がある。金属電解法を酸化物燃料サイクルに適用した場合、酸化物から金属への還元が必要であるが、酸化物全てを還元することは効率的でなく、金属に還元する酸化物の量を低減する必要がある。ここで、容易に溶解できる UO_2 成分を溶媒塩中に UO_2^{2+} として溶存させ、この UO_2^{2+} を UO_2 として回収することが、合理化の観点から有望と考えられる。しかし、Bond らの報告¹⁰⁾ にあるように、0.59LiCl-0.41KCl は UO_2Cl_2 (UO_2^{2+}) の溶解度が低いため、効率的に UO_2 先行回収を進めることは困難である。つまり、酸化物燃料サイクルへの適用を想定した場合、 UO_2Cl_2 の溶解度が高い塩組成である必要がある。

また、今後のプロセス研究において、蓄積してきた 0.59LiCl-0.41KCl, 0.5NaCl-0.5KCl, 0.33NaCl-0.67CsCl の成果を活用する観点から、乾式再処理プロセスで扱う主要な溶存イオンであるウラン、ウラニルイオンの化学的性質が選定した塩組成と既存プロセス塩で同等であることが望ましい。

以上をまとめると、乾式再処理プロセス溶媒塩の必要条件は次に示す①～④に集約できる。

- ① プロセス操作性を向上させ、装置材料の腐食を軽減するため、融点が既存プロセス塩と同等以下であること。

- ② 酸化物燃料サイクルへの適用を図るため、 UO_2Cl_2 の溶解度が既存プロセス塩中と同等であること。
- ③ 溶媒塩中での U^{3+} 、 U^{4+} 、 UO_2^+ 、 UO_2^{2+} の化学的性質が、既存プロセス塩中と同等であること。
- ④ 溶媒塩廃棄物の処理、処分の負担を軽減するため、 CsCl を含まない塩組成であること。

6.4.2 適切な溶媒塩組成の選定

上記の①～④の必要条件を満たすアルカリ塩化物溶融塩について、適合する塩組成を検討の上、選定した。なお、プロセス塩は使用済燃料中のアルカリ土類元素や希土類元素のイオンを定期的に除去する精製操作を行うため、溶媒塩組成として、アルカリ土類塩化物は検討対象から外した。

(1) 溶媒塩の融点等、物性値

図 6.33²⁰⁾に示したアルカリ塩化物溶融塩の融点から、 $0.59\text{LiCl}-0.41\text{KCl}$ 以外の組成として、 $\text{LiCl}-\text{RbCl}$ 共晶塩 ($0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$) の融点が約 320°C (597K) と、2 組成からなるアルカリ塩化物の中で最も低く、 CsCl を含まない組成であることから、有望と考えられる。ただし、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ 中の溶存イオン挙動に関する報告事例はなく、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ を乾式再処理プロセス塩としての適用性は不明である。図 6.34 に示す $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}-\text{RbCl}$ 、 $\text{LiCl}-\text{CsCl}$ 混合塩の粘性率²⁰⁻²²⁾を比較すると、 950K の粘性率は、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ の

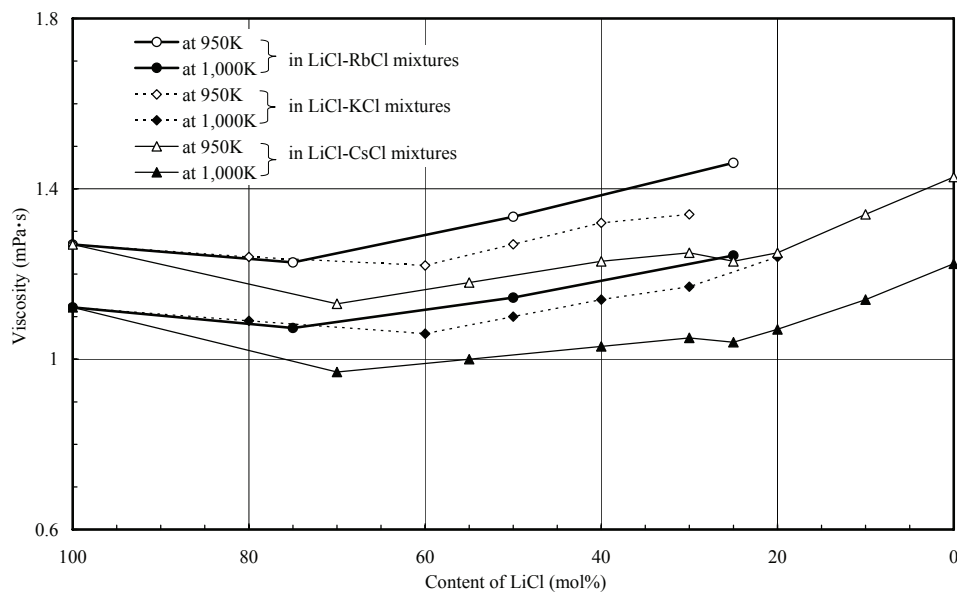


図 6.34 $\text{LiCl}-\text{RbCl}$ 、 $\text{LiCl}-\text{KCl}$ 、 $\text{LiCl}-\text{CsCl}$ 混合塩の粘性率²⁰⁻²²⁾比較

方が 0.59LiCl-0.41KCl よりも 0.1mPa・s 程度高く、0.55LiCl-0.45RbCl 中のイオン拡散挙動は、0.59LiCl-0.41KCl 中よりも若干小さいと推定できる。

(2) 溶媒塩中への UO_2Cl_2 溶解度

高温状態での UO_2Cl_2 単体の性質を確認するため、 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ をアルゴンガス雰囲気中で 300°C (573K) に加熱脱水し、引き続き 300°C の条件で塩化水素 (HCl) ガスを通気して反応させ UO_2Cl_2 を合成した。得られた UO_2Cl_2 を X 線回折測定で確認した後、示差熱分析計を用いて UO_2Cl_2 をアルゴンガス雰囲気中で室温から 500°C (773K) まで 5deg/分 の加熱速度で計測した。示差熱分析計による UO_2Cl_2 の TG-DTA 分析結果を図 6.35 に、合成した UO_2Cl_2 の写真を図 6.36 に示す。 UO_2Cl_2 を徐々に加熱すると、図 6.35 に示すように 300°C (573K) 付近から徐々に重量減少が始まり、 370°C (643K) 付近で一旦変化が緩やかになり、 450°C (723K) から急激に重量減少を示した。別途、合成した UO_2Cl_2 を 500°C (773K) に加熱し 1 時間保持した後、X 線回折を測定した結果、 UO_2Cl_2 は検出されず、 UO_2 、 U_3O_8 等のウラン酸化物を確認した。

このことから、アルカリ塩化物溶融塩の融点 (0.55LiCl-0.45RbCl で約 600K) から想定するプロセス実験温度 (573K) では、既に UO_2Cl_2 単体は安定でなく、ウラン酸化物の生成が開始されることが明らかとなった。

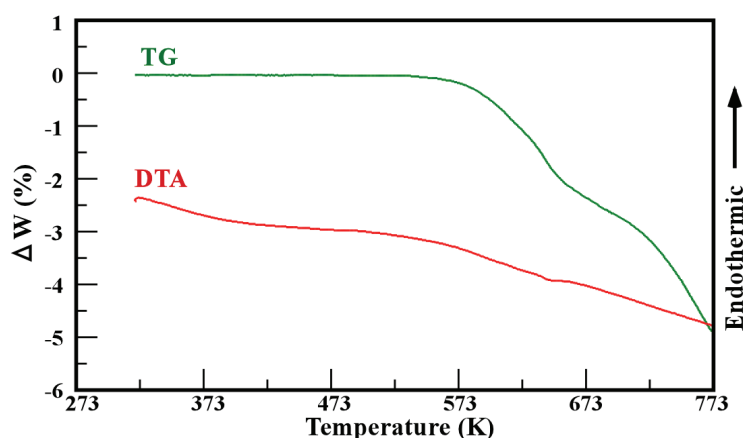


図 6.35 UO_2Cl_2 の TG-DTA 分析結果



図 6.36 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, HCl から合成した UO_2Cl_2

UO₂Cl₂ 単体が高温状態で不安定なことから、3.1.1(1)で示した U₃O₈ 粉末の塩素化溶解による UO₂Cl₂ 含有ペレット調製手法を用いて、塩素化溶解後の UO₂Cl₂ 濃度を算出し、この濃度により溶媒塩中の UO₂Cl₂ 溶解度を推定した。塩素化溶解による試料調製は、U₃O₈ 粉末が全量溶解したこと、また調製試料の凝固でウラン酸化物が析出しないことを観察した。試料中の UO₂Cl₂ 濃度は、調製に供した U₃O₈ 粉末及び溶媒塩の重量から算出した。表 6.6 に、塩素化溶解による調製の実績を示す。ここで、表 6.6 に示した UO₂Cl₂ 濃度は、塩素化溶解で調製した濃度であり、実際の UO₂Cl₂ 溶解度はこれ以上と考えられる。なお、表 6.6 中の LiCl と 0.59LiCl-0.41KCl は、両者とも UO₂Cl₂ 濃度 5mol% の調製を試みたが、U₃O₈ 粉末の半分程度が溶解できずに残留しており、LiCl と 0.59LiCl-0.41KCl 中の UO₂Cl₂ 溶解度は、他の塩組成と比較して小さい。

酸化物電解法では、過去のプロセス実験から溶媒塩中の UO₂Cl₂ 濃度が 10wt%以上と想定されることから、現状の 0.33NaCl-0.67CsCl, 0.5NaCl-0.5KCl 以外の溶媒塩組成として、0.55LiCl-0.45RbCl が高い溶解度を有する。図 6.37 に、塩素化溶解により調製した UO₂Cl₂ 含有ペレット及び試料の一例を示す。

表 6.6 塩素化溶解による UO₂Cl₂ 含有ペレットの調製実績

組成	UO ₂ Cl ₂ 濃度	
	mol%	wt%
CsCl	33.3	50.3
RbCl	10.0	23.9
LiCl	2.0	14.1
0.55LiCl-0.45RbCl	20.0	52.3
0.5NaCl-0.5KCl	10.0	42.9
0.33NaCl-0.67CsCl	10.0	22.3
0.6LiCl-0.4CsCl	3.7	12.4
0.59LiCl-0.41KCl	2.0	10.0



図 6.37 塩素化溶解により調製した UO₂Cl₂ 含有ペレット及び試料

(3) 0.55LiCl-0.45RbCl 中における U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} の化学的性質

上記(1), (2)で示した融点及び UO_2Cl_2 溶解度から, 0.55LiCl-0.45RbCl が既存プロセス塩と同等の性質を有すると考えられる。そこで, 0.55LiCl-0.45RbCl を溶媒塩に用いて, 標準酸化還元電位 $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$, $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ 及び U^{3+} , U^{4+} , UO_2^+ , UO_2^{2+} の吸収スペクトルを測定した。

DPV により求めた $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$ の温度依存性を図 6.38 に, CV 測定により求めた $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ の温度依存性を図 6.39 に示す。

図 6.38 に示すように, 0.55LiCl-0.45RbCl 中の $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$ は, 0.33NaCl-0.67CsCl よりも若干高い電位となった。0.55LiCl-0.45RbCl, 0.33NaCl-0.67CsCl, 0.59LiCl-0.41KCl の $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$ の温度依存性の式を表 6.7 に示す。

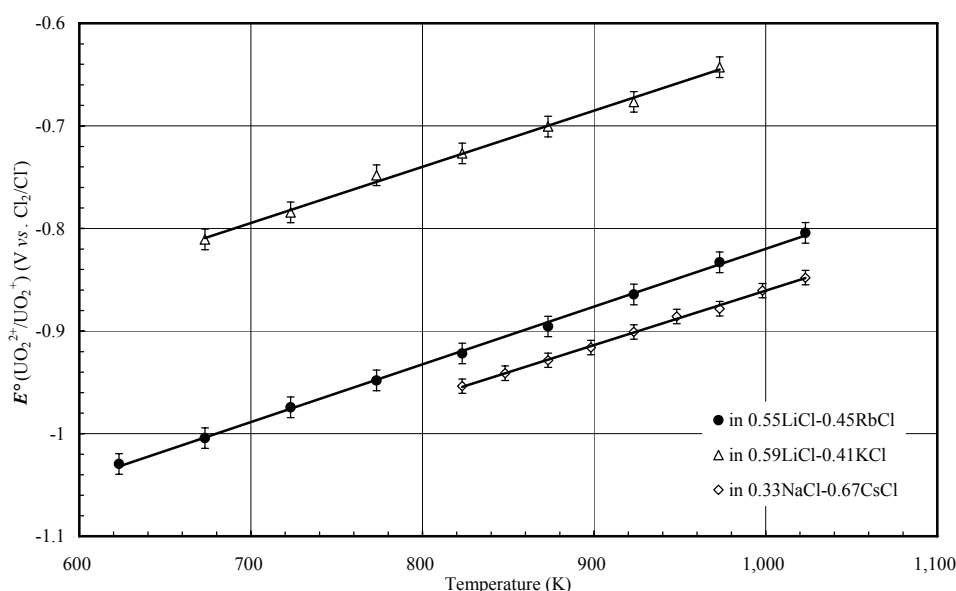


図 6.38 0.55LiCl-0.45RbCl 中における $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$ の温度依存性

表 6.7 アルカリ塩化物共晶塩中における $E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+)$

	$E^\circ(UO_2^{2+}/UO_2^+) \text{ (V vs. Cl}_2/\text{Cl}^-)$	$T \text{ (K)}$	
0.55LiCl-0.45RbCl	$-1.382 + 5.63 \times 10^{-4} T \pm 0.010$	623 ~ 1,023	
0.33NaCl-0.67CsCl	$-1.355 + 4.90 \times 10^{-4} T \pm 0.007$	823 ~ 1,023	this study
0.59LiCl-0.41KCl	$-1.178 + 5.48 \times 10^{-4} T \pm 0.010$	673 ~ 1,023	

図 6.39 に示す 0.55LiCl-0.45RbCl 中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ は, 0.33NaCl-0.67CsCl と同等の電位となった。0.55LiCl-0.45RbCl, 0.33NaCl-0.67CsCl, 0.59LiCl-0.41KCl の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ の温度依存性の式を表 6.8 に示す。

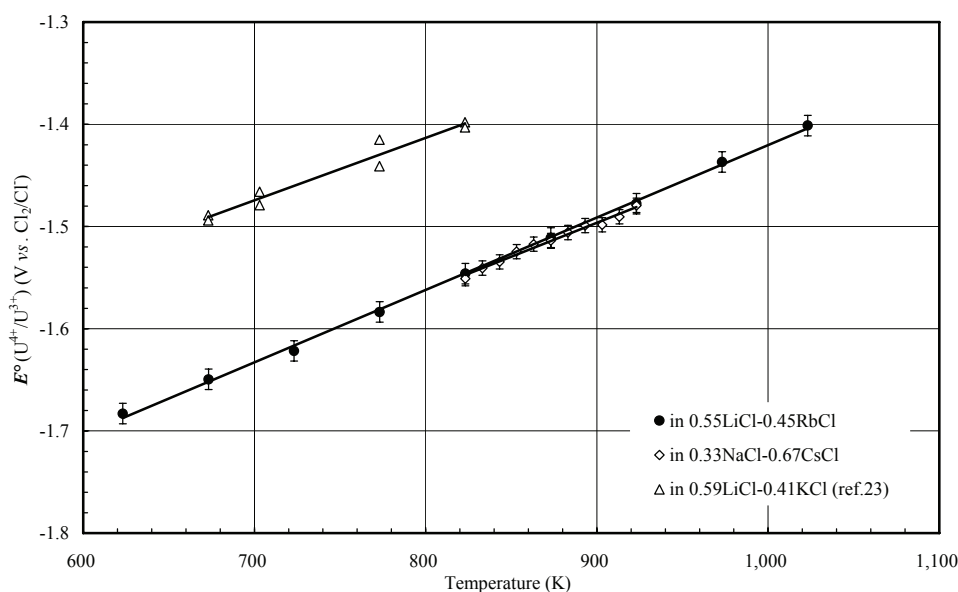


図 6.39 0.55LiCl-0.45RbCl 中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ の温度依存性

表 6.8 アルカリ塩化物共晶塩中における $E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$

	$E^\circ(\text{U}^{4+}/\text{U}^{3+})$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)	
0.55LiCl-0.45RbCl	$-2.129 + 7.09 \times 10^{-4}T \pm 0.010$	623 ~ 1,023	this study
0.33NaCl-0.67CsCl	$-2.094 + 6.639 \times 10^{-4}T \pm 0.010$	823 ~ 923	
0.59LiCl-0.41KCl	$-1.902 + 6.104 \times 10^{-4}T$	673 ~ 823	ref.23)

次に、0.55LiCl-0.45RbCl 中へ UCl_4 を添加し、 U^{4+} の吸収スペクトルを測定し、引き続いて $E^\circ(\text{U}^{3+}/\text{U})$ 以上の電解電位を印加して U^{3+} への還元を行い、 U^{3+} による吸収ピークが一定になった時点で U^{3+} の吸収スペクトルを測定した。測定スペクトルを図 6.40 に示す。モル吸光係数は、0.55LiCl-0.45RbCl と UCl_4 の添加量と吸光度から算出し、 U^{3+} のスペクトル測定後に塩素ガス通気により U^{4+} へ再酸化し、 U^{4+} スペクトルに回帰することを確認した。0.55LiCl-0.45RbCl 中の U^{4+} 吸収スペクトルは、0.33NaCl-0.67CsCl 中と同じ位置に吸収ピークが現れ、モル吸光係数は図 4.8 の 0.33NaCl-0.67CsCl と図 4.13 の 0.59LiCl-0.41KCl²⁴⁾ の中間の値を示した。また、0.55LiCl-0.45RbCl 中の U^{3+} 吸収スペクトルは、図 4.15 の 0.2LiCl-0.8CsCl と類似の位置に吸収ピークが現れ、0.59LiCl-0.41KCl 中のスペクトルよりも 0.33NaCl-0.67CsCl 中に近いスペクトルが得られた。

また、0.55LiCl-0.45RbCl 中の UO_2^{2+} 、 UO_2^+ の吸収スペクトルは、(2) の塩素化溶解で調製した UO_2Cl_2 含有ペレットを添加し、塩素ガス通気後に UO_2^{2+}

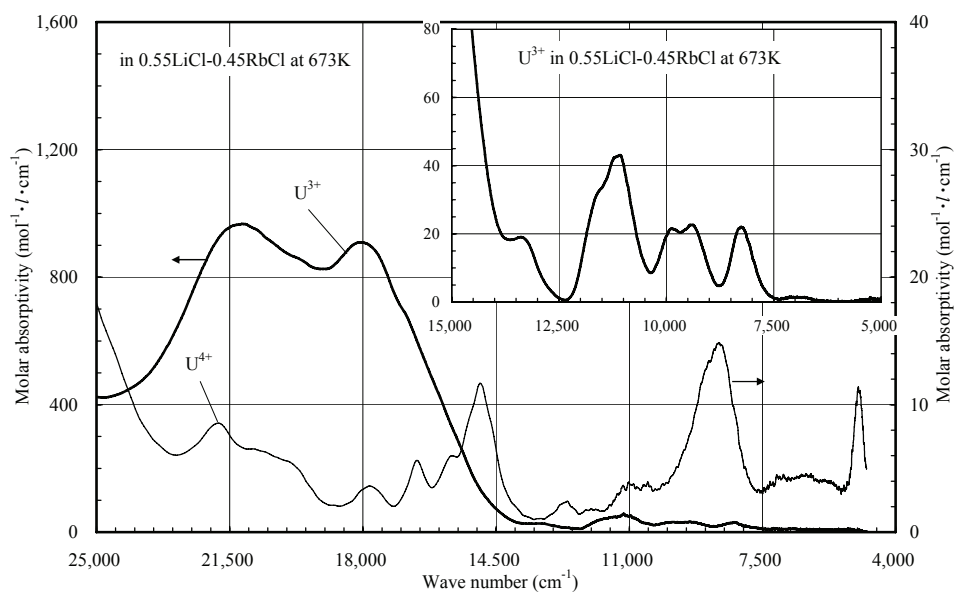


図 6.40 0.55LiCl-0.45RbCl 中の U^{4+} , U^{3+} 吸収スペクトル

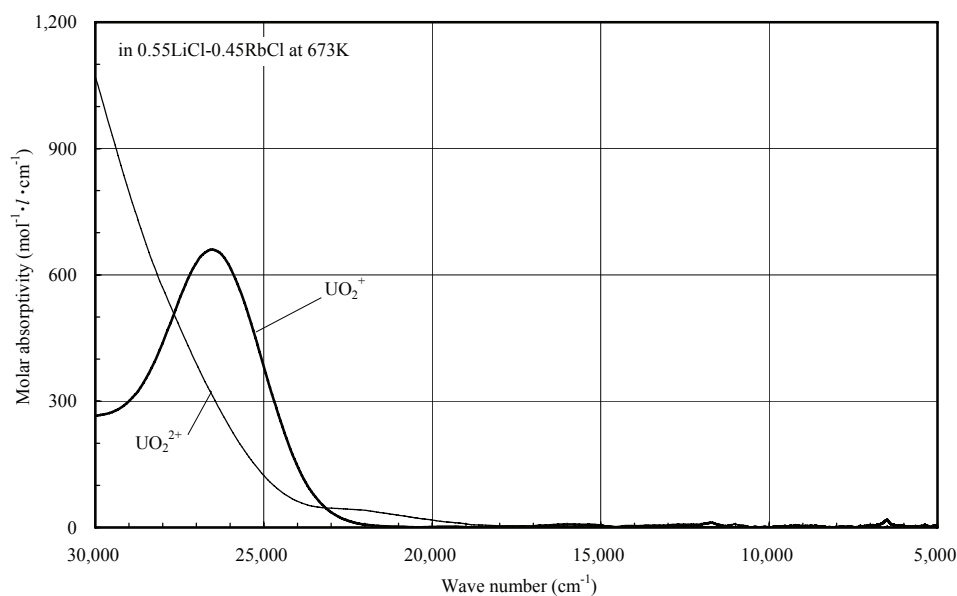


図 6.41 0.55LiCl-0.45RbCl 中の UO_2^{2+} , UO_2^+ 吸収スペクトル

の吸収スペクトルを測定し、引き続いて $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ より若干低い電解電位を印加して UO_2^+ への還元を行い、 UO_2^+ による吸収ピークが一定になった時点で UO_2^+ の吸収スペクトルを測定した。測定したスペクトルを図 6.41 に示す。スペクトルのモル吸光係数は、0.55LiCl-0.45RbCl とペレットの添加量と吸光度から算出し、 UO_2^+ のスペクトル測定後に塩素ガス通気により UO_2^{2+} へ再酸化して当初の UO_2^{2+} スペクトルに回帰した。0.55LiCl-0.45RbCl 中の

UO_2^{2+} 吸収スペクトルは、図 3.5, 3.7(a)(b)の 0.33NaCl -0.67CsCl 中と同等な吸収が観察でき、図 3.16 の UO_2^{+} 吸収スペクトルと比較すると、0.6LiCl-0.4CsCl 中のスペクトルと同等の位置に吸収ピークが観察できた。

(4) まとめ

以上のことから、0.59LiCl-0.41KCl, 0.5NaCl-0.5KCl, 0.33NaCl-0.67CsCl 以外のアルカリ塩化物熔融塩として、LiCl-RbCl 共晶塩 (0.55LiCl-0.45RbCl) が 6.4.1 で示した乾式再処理プロセスの溶媒塩の必要条件を満たしており、有望であると判断する。

6.5 既存プロセスの問題点及び改善策

現状の軽水炉酸化物燃料サイクルから将来の燃料サイクルへのスムーズな移行を考えると、将来的にも酸化物燃料を主流とした燃料サイクルの確立が求められる。そこで、本研究では、酸化物燃料サイクルへの適用を念頭に、これまで進められてきた金属電解法及び酸化物電解法のプロセス研究において、課題と考えられる点を上げ、その改善策を検討した。

6.5.1 現状の酸化物電解法プロセスの課題と改善策

(1) 白金族イオン除去における課題

酸化物電解法では、溶媒塩中に溶存する Pd^{2+} , Rh^{3+} 等の白金族イオンが UO_2 と同程度の電解電位で析出するため、白金族イオンの除去技術として、低電流密度電解による白金族イオン析出除去の適用性¹⁵⁾が実験的に確認された。ところが、プロセスで想定される UO_2Cl_2 濃度 10wt%の溶媒塩で、この白金族イオン電解除去を試みると、6.3 節で述べたように UO_2 と白金族が共析し、 UO_2Cl_2 濃度を 5wt%程度に抑えれば、この低電流密度電解による白金族イオン除去が可能であることを確認した。

しかしながら、安易に溶媒塩中の UO_2Cl_2 濃度を抑えることは、プラント設備の規模をコンパクトにできる乾式プロセスの利点を活かさないため、別の対応策が必要と考える。

酸化物電解法では、使用済燃料の溶解を図 1.2 で示した電解による溶解（図 1.2 中の②）と塩素化溶解（図 1.2 中の③）の二段階で対応している。電解による溶解は、使用済燃料を陽極として、導電率が高い UO_2 を優先的に溶解させつつ、同時並行で溶媒塩中に溶存した UO_2^{2+} を陰極に析出回収させる（同時電解）。その後、塩素化溶解により PuO_2 等の未溶解成分を溶媒塩中に溶解し、白金族イオン析出除去、MOX 電解共析の工程に続く。

ここで、白金族イオン析出除去における UO_2 との共析を回避する改善策として、同時電解を活用することが適当と考える。同時電解において、使用済燃料中の UO_2 を溶解し、陰極で UO_2 を積極的に析出回収することで、未溶解成分を塩素化溶解した後の溶媒塩中の UO_2Cl_2 濃度が低減でき、白金族イオン除去が支障なく遂行できると推定される。

ただし、同時電解において、使用済燃料中の白金族元素も UO_2 と同様に溶解することが予想されるため、確認実験を行う必要がある。本研究の予備的検討では、グラファイト電極表面に Pd を析出させた後、 Pd の電解溶解を試みたが、 Pd が容易に溶出しないことを確認している。しかしながら、この方法の妥当性に疑問もあり、 UO_2 と Pd の共存での確認が必要である。

また、溶媒塩中の UO_2Cl_2 濃度を低く抑えた場合、白金族イオン析出回収後

の MOX 電解共析への影響も大きいと考えられ、従来の MOX 電解実験^{15,16)}で行った溶媒塩中の溶存イオン組成が大きく異なる。この点は、後述(2)、(3)で、MOX 電解環境での溶媒塩中の UO_2Cl_2 濃度も低減する必要性を示す。

(2) MOX 電解における課題

これまで、酸化物電解法プロセス研究は、MOX 電解共析をプロセスの中核技術と位置付け、所定の PuO_2 割合 MOX 顆粒を析出させる制御条件を把握するための実験を進めてきた^{15,16)}。しかし、この MOX 顆粒を析出回収する電解及びガス供給に関する制御が煩雑であることが明らかになりつつある。また、この MOX 電解共析に係る研究では、析出回収における電流効率に関心が向けられ、回収された MOX 顆粒に関する検討は、U/Pu 比や不純物の混入に限られていた^{15,16)}。これら報告で示された回収 MOX 顆粒は微細であり、 UO_2 析出実験で得られた UO_2 顆粒のサイズと比較して極端に小さい特徴がある。この理由として、 PuO_2 の導電性が低いために PuO_2 結晶は成長せず、MOX 顆粒も PuO_2 の共析によって微細になるためと思料する。

そこで、MOX 電解で回収する MOX 顆粒中の U 酸化物が UO_2 以外の化合物が析出することを調査するため、 UO_2Cl_2 を添加した 0.33NaCl - 0.67CsCl 中へ酸素ガスを供給し、吸収スペクトル測定及び電気化学測定を行った。酸素ガスを供給して UO_2^{2+} 吸収スペクトルの変化を確認した結果、析出物の発生はなく、図 6.42 に示すように 600nm 以下に新たな吸収が観察できた。この新たな吸収は、アルゴンガス供給によっても変化せず、塩素ガス供給によつ

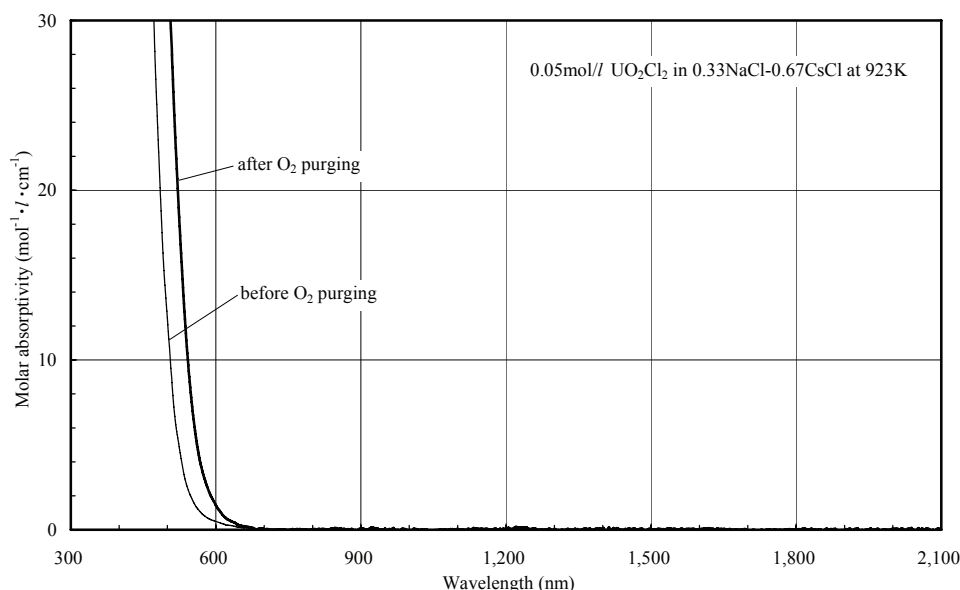


図 6.42 酸素ガス供給による 0.33NaCl - 0.67CsCl 中の UO_2^{2+} スペクトルの変化

て最初の UO_2^{2+} 吸収スペクトルに復帰した。引き続き、酸素ガス供給前後の CV 測定を行った結果、図 6.43 に示すように -0.8V 付近の還元反応が新たに現れ、 -0.75V 付近の酸化反応も酸素ガス供給後には電極に析出した複数の酸化ピークが重畳しており、酸素ガス供給によって溶媒塩中の UO_2^{2+} が別の化合物イオンに変化したと推定できる。また、図 6.43 中の挿入図に示す DPV を行った結果、酸素ガス供給前の -0.9V 付近の $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 還元電流ピークが、 -0.8V 付近に析出反応と見られる電流ピークに変化した。

以上のことから、MOX 電解共析における酸素ガス供給下では、 UO_2^{2+} 以外の化合物イオンが生成する可能性があり、この化合物イオンの生成が微細な MOX 顆粒を析出させる一因であると考えられる。また、この UO_2^{2+} 以外の化合物イオンによる影響を軽減するには、MOX 電解前に溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度を抑えておく必要があると考える。

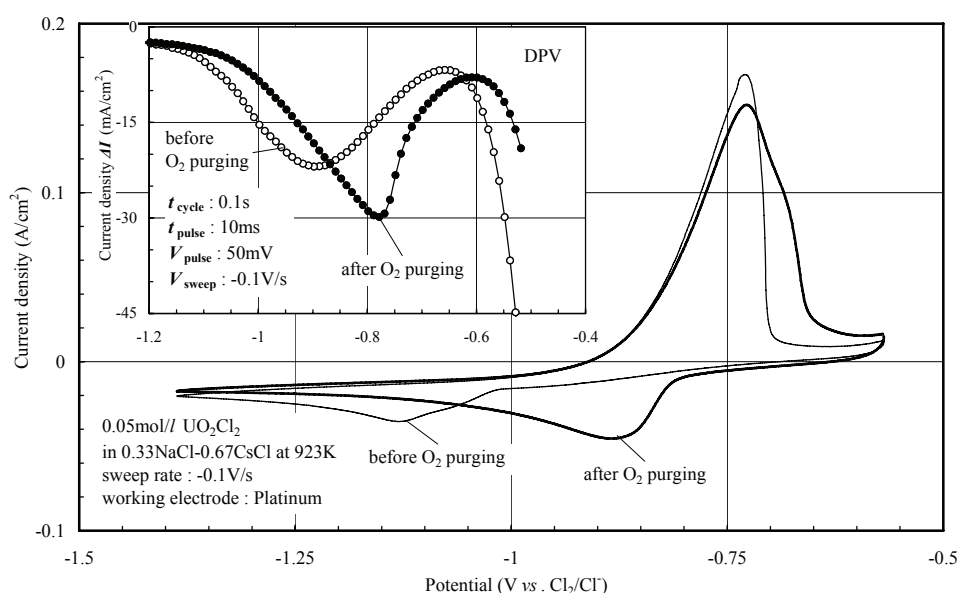


図 6.43 酸素ガス供給による $0.33\text{NaCl}-0.67\text{CsCl}$ 中の UO_2^{2+} の CV 測定結果

(3) まとめ

以上のことから、現在の酸化物電解法プロセスの問題点として、白金族イオン除去や MOX 電解共析の制御が困難な点であると考ええる。改善策として、これら工程を制御し易くするため、白金族イオン除去や MOX 電解共析の溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度を低く抑えることが必要と考える。なお、MOX 電解による得られる析出物は、 PuO_2 が多く含まれることになるが、 PuO_2 単体抽出でないため、核拡散抵抗性は十分担保できると考える。

6.5.2 金属電解法プロセスによる酸化物燃料の処理対応

金属電解法プロセスにより酸化物燃料を処理する場合、従来の考え方では、図 6.1 に示した酸化物を金属に還元してから既存プロセスで対応する方法を採用していた。しかし、酸化物を全量金属に還元処理することは現実的でなく、使用済燃料中の UO_2 の多くを先行して溶解、析出回収する方策が有効と考えられる。ところが、金属電解法で用いる $0.59\text{LiCl}-0.41\text{KCl}$ は、表 6.6 に示したように UO_2Cl_2 の溶解度が極めて低い問題がある。

そこで、6.4 節で有望なプロセス塩と判断した $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ への溶媒塩組成の変更を提案する。なお、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ 中のウラン、ウラニルイオンの電気化学的、分光学的な性質については 6.4.2 で述べた通りである。

ここでは、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ 中へ UO_2 が電解により溶解できることを確認するため、 UO_2 顆粒をグラファイト棒に接触させて作用極とし、図 6.44 に示すように電解溶解を行いながらスペクトル変化を測定した。なお、 $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ の融点が高い利点も確認するため、実験は 400°C (673K) で行った。その結果、図 6.45 に示すように、電解が進むに従って UO_2^{2+} による吸収が 450nm 以下に現れ、 UO_2^{2+} 濃度が高くなっていくことを確認した。また、引き続いて溶存した UO_2^{2+} の電解析出を確認するため、グラファイト棒を陰極に用いて、電解析出回収を試みた結果、図 6.46 に示すように吸収スペクトルが徐々に低下することが確認できた。

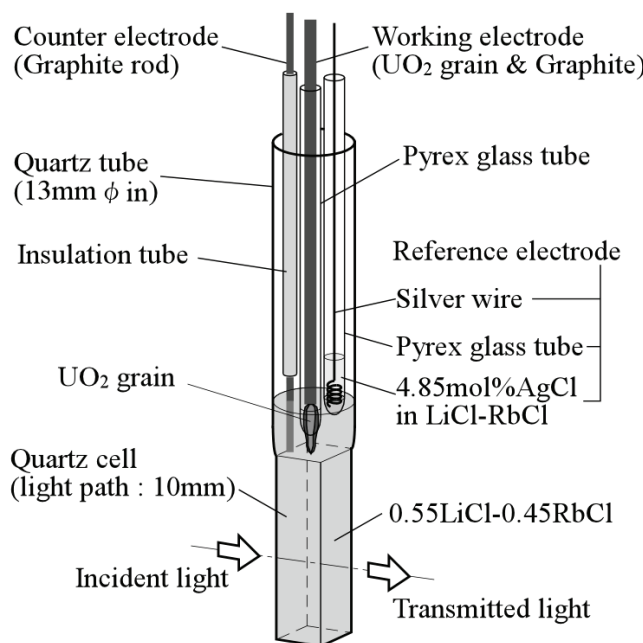


図 6.44 UO_2 電解溶解測定セル

したがって、 $0.59\text{LiCl}-0.41\text{KCl}$ から $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ への変更により、金属電解法プロセスを用いた場合でも、酸化物燃料への適用が十分可能と考える。

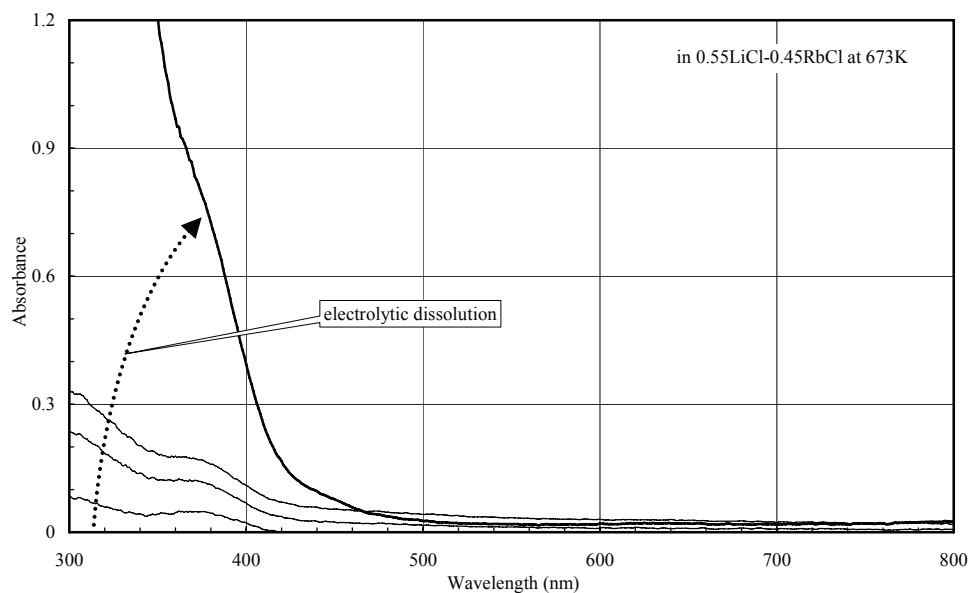


図 6.45 UO_2 電解溶解による $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ の吸収スペクトルの変化

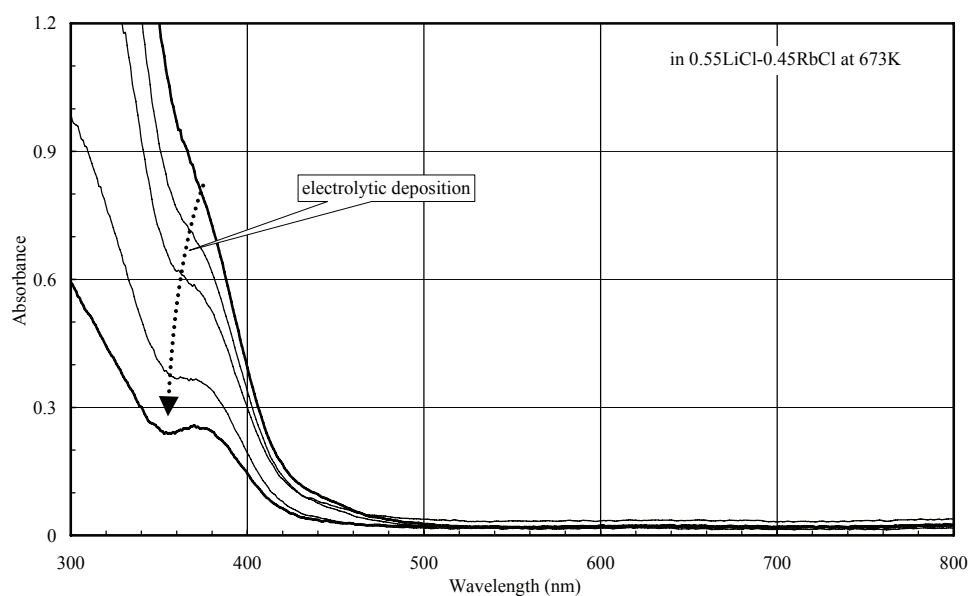


図 6.46 UO_2 電解析出による $0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$ の吸収スペクトルの変化

6.6 溶融塩電解法による乾式プロセスの課題と対策のまとめ

本章では，電気化学的，分光学的手法による溶存イオン濃度測定の可能性を検討し，溶媒塩中の溶存イオン濃度のその場測定手法として電気化学的手法の DPV（Differential Pulse Voltammetry）を有望と判断した。

この DPV により 0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} を対象に，適切な DPV 測定条件の選定実験を通して表 6.9 に示す条件を選定した後，0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度をその場測定した際の検出可能な濃度範囲を確認すると共に，酸化物電解法プロセスの塩組成を模擬し，白金族イオン除去及び UO_2 電解回収を行いながら，DPV により残留する Pd^{2+} 濃度及び UO_2^{2+} 濃度をモニターし，溶存イオン濃度のその場測定手法として適用できることを確認した。

また，乾式再処理プロセスに適用可能なアルカリ塩化物溶融塩の組成として，既存プロセス塩以外に LiCl-RbCl 共晶塩（0.55LiCl-0.45RbCl）が有望であることを示した。

このほか，現状の酸化物電解法の白金族イオン除去及び MOX 電解のプロセスにおいて，ウラニルイオン濃度を低く抑える必要があることを示すとともに，金属電解法を酸化物燃料に適用する場合，現状の LiCl-KCl 共晶塩が塩化ウラニルの溶解度が低い欠点があることから LiCl-RbCl 共晶塩への代替を提案した。

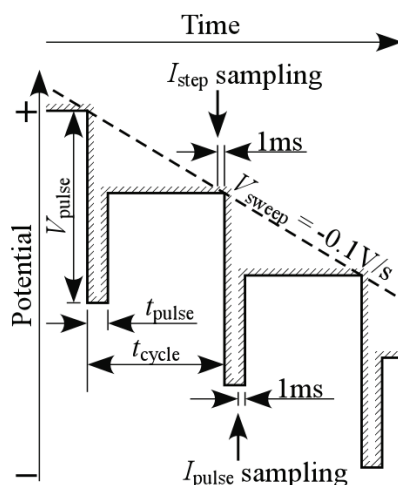


図 6.47 DPV 電位掃引パターン

表 6.9 選定した DPV 測定条件

V_{sweep} (V/s)	V_{pulse} (mV)	t_{cycle} (s)	t_{pulse} (ms)
-0.1	50	0.1	10

参考文献

- 1) K.Fujii, A.Inoue, T.Namba, K.Sato, "Conceptual Design on Oxide Electrowinning Method for FR Fuel Cycle," *Proc. of GLOBAL2003*, 756 (2003)
- 2) O.Amano, K.Sudo, K.Yasui, "Current Stataus of Examinations and Investigations in Oxide -pyroprocess," *Proc. the Workshop on Molten Salts Technology and Computer Simulation, JAERI-Conf 2001-016*, p.41 (2001) [in Japanese]
- 3) O.Amano, K.Isoda, "Development of pyrochemical reprocessing technology of oxide fuel, (7) The measurements of Uranium and Plutonium concentration in molten salt at MOX electro-deposition," *Proc. 2001 Fall Meeting of the Atomic Energy Soc. of Japan*, Hokkaido, Japan, Sep. 19-21, 2001, N12, p.811 (2001)
- 4) A.J.Bard, L.R.Faulkner, *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley & Sons, Inc., p.278 (2001)
- 5) M.Iizuka, T.Inoue, O.Shirai, T.Iwai, Y.Arai, "Application of normal pulse voltammetry to on-line monitoring of actinide concentrations in molten salt electrolyte," *J. Nucl. Mater.*, **297**, 43 (2001)
- 6) *ibid.* 4), p.286
- 7) T.Osaka, N.Oyama, T.Ohsaka, *Electrochemical method, Basic measurement manuals*, Kodansya scientific, p.141 (1989) [in Japanese]
- 8) T.Nishimura, T.Koyama, M.Iizuka, H.Tanaka, "Development of an Environmentally begin reprocessing Technology -Pyrometallurgical Reprocessing Technology-," *Progress in Nucl. Energy*, **32** [3/4], 381 (1998)
- 9) *ibid.* 4), p.252
- 10) A.A.Khokhryakov, "Electronic Absorption Spectra of Uranyl-containing Molten Halides," *Soviet Radiochemistry*, **40** [5], 413 (1998), Translated from *Radiokhimiya*, **40** [5], 400 (1998) [in Russian]
- 11) F.Sato, T.Nagai, T.Tayama, M.Myochin, "Resarch on Analysis of Actinide in Dry Reprocessing Process," *KURRI Progress Report 2004*, 9.1-8 (2005)
- 12) K.Kosugi, M.Fukushima, M.Myochin, K.Mizuguchi, T.Oomori, "Deposition behavior of UO₂ and noble-metal elements in oxide- electrowinning reprocessing," *J. Phys. Chem. Solid*, **66**, 629 (2005)
- 13) H.Naohara, S.Ye, K.Uosaki, "Electrochemical Layer-by-Layer Growth of Palladium on an Au(111) Electrode Surface : Evidence for Important Role of Adsorbed Pd Complex," *J. Phys. Chem. B*, **102** [22], 4366 (2003)
- 14) F.Mikuni, T.Takamura, "Adosorption of Metal Cations on Pd Electrodes in Acid Solution," *Denki Kagaku*, **37**, 852 (1969) [in Japanese]

- 15) H.Kofuji, F.Sato, M.Myochin, S.Nakanishi, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, "Results and evaluation of the Pu tests of MOX deposition at RIAR," *Proc.Global 2005 int. conf.*, Tsukuba, Japan, Oct.9-13, 2005, paper No.342 (2005)
- 16) F.Sato, M.Fukushima, M.Myochin, T.Namba, M.V.Kormilitsyn, V.S.Ishunin, A.V.Bychkov, T.Inagaki, "Effect of Ce ions on MOX codeposition in oxide-electrowinning reprocessing," *J. Phys. Chem. Solids*, **66**, 675 (2005)
- 17) J.L.Willit, W.E.Miller, J.E.Battles, "Electrorefining of uranium and plutonium, -A literature review," *J. Nucl. Mater.*, **195**, 229 (1992)
- 18) W.R.Bond, G.Jansen,Jr, L.K.Mudge, "Demonstration of the Salt Cycle Process in a high level radiochemical facility," *AEC Reserch and Development Report*, BNWL-355, Dec.1966, Pacific Northwest Laboratory, Battell Memorial Institute (1966)
- 19) A.V.Bychkov, S.K.Vavilov, P.T.Porodnov, O.V.Skiba, "Pyroelectrochemical Reprocessing of Irradiated Uranium -Plutonium Oxide Fuel for Fast Reactor," *Proc. Global 1993 int. conf.*, Seattle, USA, Sept.12-17, 1993, p.1351 (1993)
- 20) G.J.Janz, R.P.T.Tomkins, C.B.Allen, J.R.Downey,Jr, G.L.Gardner, U.Krebs, S.K.Singer, "Molten Salts : Volume 4, Part 2, Chloride and Mixtures, Electrical Conductance, Density, Viscosity, and Surface Tension Data," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **4** [4], 871 (1975)
- 21) S.Zuca, R.Borcan, "Viscosity of binary molten alkali chloride systems," *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 553 (1974)
- 22) T.Ejima, K.Shimakage, Y.Sato, H.Okuda, "Viscosity Measurement of Alkali Chloride with Capillary Viscometer," *Nippon Kagaku Kaishi*, [6], 961 (1982) [in Japanese]
- 23) P.Masset, D.Bottomley, R.Konings, R.Malmbeck, A.Rodrigues, J.Serp.J.-P.Glatz, "Electrochemistry of Uranium in Molten LiCl-KCl Eutectic," *J. Electrochem. Soc.*, **152** [6], A1109 (2005)
- 24) G.Landresse, "DESCRIPTION ET PERFORMANCES D'UNE INSTALLATION POUR L'ETUDE DES SELS FONDUS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSOROTION," *Anal. Chim. Acta*, **56**, 27 (1971) [in French]

第7章 結言

7.1 本研究による成果

熔融塩電解法による乾式再処理プロセス研究を進める上で、最も重要な課題の一つに、溶媒塩中に溶存するウランやプルトニウム等の溶存イオンの酸化還元特性、溶存特性を正確に評価することがある。アルカリ塩化物熔融塩中に溶存するウラン、ウラニルイオンに着目し、(1)、(2)を、熔融塩電解法による乾式再処理プロセスを実用化することを目指し、(3)、(4)を研究した。

- (1) 種々のアルカリ塩化物熔融塩の条件下での、各原子価状態の標準酸化還元電位を正確に測定する。
- (2) アルカリ塩化物熔融塩の組成や温度によって、それらが受ける影響を正確に調べ、その変化のメカニズムを明らかにする。
- (3) 塩化物熔融塩中の溶存イオン濃度を、オンラインで測定可能な手法を選定し、その場測定技術としての適用性を評価する。
- (4) 現状プロセスの問題点を抽出し、新たなアルカリ塩化物熔融塩の組成を検討する。

7.1.1 塩化物熔融塩系における電気化学的・分光学的測定実験手法

塩化物熔融塩中に溶存するウラン等を対象とした電気化学測定及び吸光分光測定に関し、高い精度及び確度でデータ取得可能な測定系及び実験系を構築した。これにより、次に示す測定実験が実施可能となった。

- (1) 分光セル付石英製分光測定用セルを用いて、電気化学測定と分光測定を同時に行う電解分光測定実験。
- (2) 塩素／酸素／アルゴンのガス流量を独立して制御しながら、測定セル内雰囲気中のガス組成を調整する分光測定実験。
- (3) 雰囲気制御型電解分光セルに電極をセットし、測定セル内雰囲気中のガス組成を調整する電気化学測定実験。
- (4) 電解により溶存イオンの原子価を調整しながら、複数の原子価を取り得るイオンの溶存状態等を評価する電解分光測定実験。
- (5) 塩素ガス供給による塩素化溶解実験及び酸素ガス供給による酸化物生成実験。

7.1.2 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の酸化還元特性

7.1.1 で開発した原子価調整法を用いて、 $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 対の標準酸化還元電位 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を正確に測定した。次に示す事項を明らかにした。

- (1) 電解分光測定により、各種アルカリ塩化物溶融塩中における $\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+$ 反応の標準酸化還元電位 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ を決定した（表 7.1）。溶媒塩のアルカリイオン半径が大きくなるに従って、 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ が小さくなることを明らかにした。DPV (Differential Pulse Voltammetry) による $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ の溶媒塩組成依存性を評価すると、電解分光測定と同じ傾向が認められた。
- (2) 電解により UO_2^{2+} を UO_2^+ へ還元し、各種アルカリ塩化物溶融塩中の UO_2^+ による電荷移動遷移吸収バンド（波長 364～395nm）のモル吸光係数を決定した（表 7.2）。溶媒塩のアルカリイオン半径が大きくなるに従って、吸収ピークが低エネルギー（長波長）側に移行することを明らかにした。 $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ と UO_2^+ 特有の電荷移動遷移の遷移エネルギーに、強い相関があることを明らかにした。

表 7.1 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$

	T (K)	$E^\circ(\text{UO}_2^{2+}/\text{UO}_2^+)$ (V vs. Cl_2/Cl^-)
0.33NaCl-0.67CsCl	823	-0.952 ± 0.007
	873	-0.926 ± 0.007
	923	-0.903 ± 0.007
LiCl	973	-0.573 ± 0.010
RbCl	1,023	-0.843 ± 0.010
CsCl	973	-0.918 ± 0.010

表 7.2 アルカリ塩化物溶融塩中における UO_2^+ のモル吸光係数

	T (K)	wavelength (nm)	ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$)
0.33NaCl-0.67CsCl	823	395	907 ± 29
	873	395	886 ± 29
	923	395	832 ± 27
LiCl	973	364	630 ± 36
RbCl	1,023	397	686 ± 65
CsCl	973	400	797 ± 44

7.1.3 U^{4+}/U^{3+} 対の酸化還元特性

電解分光法及び CV により， U^{4+}/U^{3+} 対の標準酸化還元電位 $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ を正確に測定した。次に示す事項を明らかにした。

- (1) 電解分光測定により 923K の 0.33NaCl-0.67CsCl 中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+}) = -1.481 \pm 0.004V$ を求め，溶媒塩温度をパラメータに CV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の U^{4+}/U^{3+} 反応を測定し，電解分光測定と CV による $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ が一致することを確認した。また，CV による各種アルカリ塩化物溶融塩中の U^{4+}/U^{3+} 反応を測定し， $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ の温度依存性の式を決定した（表 7.3）。塩化物溶融塩中の $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ は，ウラニルイオンの酸化還元電位よりも低く， UO_2 析出回収の電解電位で U^{4+}/U^{3+} 還元反応は進まないと判断できる。
- (2) 溶媒塩のアルカリイオン半径が大きくなるに従って， $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ が低くなることを明らかにした。また，溶媒塩のアルカリイオン半径が大きくなるに従って， U^{3+} 吸収スペクトルの吸収ピーク ($5f^3 \rightarrow 5f^2 6d$ 遷移) は低エネルギー側へシフトし， U^{4+} 吸収スペクトルの吸収ピーク ($5f^2 \rightarrow 5f^2$ 遷移) の吸光度は小さくなることを明らかにした。

表 7.3 アルカリ塩化物溶融塩中における $E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$

	$E^\circ(U^{4+}/U^{3+})$ (V vs. Cl_2/Cl^-)	T (K)
LiCl	$-2.053 + 8.091 \times 10^{-4}T$	923～1,023
0.9LiCl-0.1CsCl	$-2.066 + 7.742 \times 10^{-4}T$	923～1,023
0.8LiCl-0.2CsCl	$-2.242 + 8.751 \times 10^{-4}T$	873～1,023
0.6LiCl-0.4CsCl	$-2.289 + 8.873 \times 10^{-4}T$	773～1,023
0.4LiCl-0.6CsCl	$-2.294 + 8.498 \times 10^{-4}T$	823～1,023
0.2LiCl-0.8CsCl	$-2.265 + 7.856 \times 10^{-4}T$	923～1,023
CsCl	$-2.517 + 9.801 \times 10^{-4}T$	948～1,023
0.33NaCl-0.67CsCl	$-2.094 + 6.639 \times 10^{-4}T \pm 0.007$	823～923

7.1.4 溶融塩組成によるウランイオンの熱力学的安定性の変化

LiCl-CsCl 混合塩中の U^{3+}/U 析出反応を測定し，溶媒塩の組成による U^{3+} の熱力学的安定性への影響を検討した。次に示す事項を明らかにした。

- (1) LiCl-CsCl 混合塩中の CsCl モル分率が高い組成ほど， U^{3+}/U 析出電位は低くなる傾向にあるが，LiCl 中よりも 0.9LiCl-0.1CsCl，0.8LiCl-0.2CsCl 中の

U^{3+}/U 析出電位の方が高く、LiCl 等の単体塩中よりも混合塩組成中の U^{3+}/U 析出電位が高い傾向にあることを明らかにした。

- (2) CsCl モル分率が高い組成ほど、溶媒塩中の UCl_3 の過剰自由エネルギー変化は負側に大きくなり、CsCl 中で最も負の値を示す。CsCl モル分率が高いほど、溶媒塩中の U^{3+} はより安定化し、 U^{3+}/U 析出電位は卑側にシフトする。
- (3) 溶媒塩中の UCl_3 の過剰エンタルピー変化は、LiCl 中よりも混合塩組成中で若干失われ、その後 CsCl モル分率が高くなるに従い負側に大きくなる。LiCl 中よりも混合塩組成中で、 U^{3+} の周りのイオンとの相互作用の強さがやや減少し、その後 CsCl モル分率が高くなるに従い、周りのイオンとの相互作用の強さが増すことが示唆される。
- (4) U^{3+} の近赤外吸収スペクトルは、 $5f^3 \rightarrow 5f^3$ 遷移の吸収ピークが $8,000 \sim 14,000 \text{ cm}^{-1}$ に現れ、CsCl モル分率が高い組成ほど、吸収ピークが小さくなる。また、 U^{3+} の $5f^3 \rightarrow 5f^3$ ハイパーセンシティブ遷移の振動子強度は、CsCl モル分率が高くなるに従い減少し、 $(UCl_6)^{3-}$ 錯体イオンの対称性が良くなる。つまり、CsCl モル分率が高いほど $(UCl_6)^{3-}$ イオン中の U^{3+} は安定化する。
- (5) LiCl-CsCl 混合塩の粘性率が高いほど、 U^{3+}/U 析出電位は低くなる傾向にあり、溶媒塩の粘性率を決定する因子が U^{3+}/U 析出電位に影響していると考えられる。また、粘性率を決定する因子であるイオン間相互作用の強さは、溶媒塩中の U^{3+} の錯体イオンの対称性に影響していると考えられる。

7.1.5 溶融塩電解法による乾式プロセスの課題と対策のまとめ

乾式再処理プロセスでは、溶存イオン濃度から電解条件を制御するため、溶存イオン濃度のその場測定手法の検討を行った。また、プロセスに適用可能な溶媒塩組成を検討するとともに、現状の酸化物電解法及び金属電解法の実用化上の課題を抽出し、その改善策を検討した。次に示す事項を明らかにした。

- (1) 溶存イオン濃度のその場測定手法として、Differential Pulse Voltammetry (DPV) が有望であることを示し、0.33NaCl-0.67CsCl 中の Sm^{3+} を対象に適切な DPV 測定条件を選定した。DPV による 0.33NaCl-0.67CsCl 中の UO_2^{2+} 濃度その場測定により、 0.4 mol/l (5wt%) 以下の UO_2^{2+} 濃度の検出が可能であることを示した。

- (2) 酸化物電解法プロセス塩を模擬し、白金族除去及び UO_2 電解回収を行い、DPV による残留 Pd^{2+} 及び UO_2^{2+} 濃度をモニターし、溶存イオン濃度その場測定技術として適用可能なことを示した。また、電解により白金族イオン除去で Pd と UO_2 の共析が観察され、溶媒塩中の UO_2^{2+} 濃度を低減する必要があることを明らかにした。
- (3) 乾式再処理プロセスに適用可能な溶媒塩組成として、既存プロセス塩の組成以外に LiCl-RbCl 共晶塩 ($0.55\text{LiCl}-0.45\text{RbCl}$) が有望であることを示した。
- (4) 現状の酸化物電解法では、白金族除去及び MOX 電解の工程に課題があり、改善策として UO_2^{2+} 濃度を低減することを示した。また、金属電解法を酸化物燃料に適用する場合、現状の LiCl-KCl 共晶塩が塩化ウラニルの溶解度が低い欠点があることから、 LiCl-RbCl 共晶塩への代替を提案した。

7.2 乾式再処理プロセス研究の今後の展開

1999 年 7 月から、核燃料サイクル開発機構（JNC、現 JAEA）は、将来の多様な社会的ニーズに対応可能な FBR サイクル実用化候補概念の構築を目的に、高速増殖炉（以下、FBR）サイクル実用化戦略調査研究（以下、FS）を実施し、2006 年 3 月最終報告書を取りまとめた。現在、JAEA では、FS 最終報告書に対する国の評価結果を受けて、FBR サイクル実用化研究開発（以下、FaCT）を開始している。

FS で評価対象となった再処理プロセス技術には、湿式再処理プロセスとして、軽水炉燃料再処理で実績がある PUREX 法を改良した「先進湿式法」、乾式再処理プロセスとして、熔融塩電解技術を用いた「金属電解法」「酸化物電解法」、及び「フッ化物揮発法」等がある。

FS の最終的な結論では、再処理技術の実用化候補の主概念として先進湿式法、補完概念として金属電解法が選定され、現在の FacT に移行している。先進湿式法の選定理由は、低除染化による工程削減や設備合理化による施設建設費の抑制等、経済性に優れること、資源有効利用、環境負荷低減及び核拡散抵抗性に優れること、東海再処理工場や六ヶ所再処理工場の技術的知見が活用でき、技術的実現性が見通せること、またフランスでも湿式が開発の中心であり、国際協力による実現性向上が期待できることが上げられた。また、金属電解法は、小型サイクル施設としての経済性が他の技術よりも優れること、米国での開発実績等から主要な工程が成立すると判断されたことによる。一方、酸化物電解法は、現状において原理確認の途上であること、装置材料腐食への対策や遠隔保守・補修技術の開発等、技術的実現性が他の技術よりも低いと評価され、候補概念の選定から洩れた。

FS の選定では、先進湿式法及び金属電解法に類するプラントの建設・運転の実績、複数の研究開発機関の動向が重視されたため、実績やインフラが不足している酸化物電解法の優先度が結果的に低くなった。これらの選定基準は、目標時期までの実現できることであり、プロジェクト指向の研究開発として当然の決定であると理解できる。ただし、この FS の選定において、補完概念の金属電解法や選定から洩れた酸化物電解法が、先進湿式法を上回る技術的優位性及び利点が存在することは否定されていない。特に、酸化物電解法には、化学的原理の部分において多くの課題が残されている。

酸化物電解法プロセス研究のような基礎的な研究を、FaCT のようなプロジェクト研究と対等に進めることは困難であるが、本研究のような基礎的な研究を積み重ね、将来のプロジェクトに繋げる心構えで着実に研究を進めることが肝要である。

謝 辞

本研究の遂行及び本論文をとりまとめるにあたって、懇切なご指導，ご援助賜りました京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門量子リサイクル工学研究分野，山名元教授に深甚なる感謝の意を表すとともに，本論文をとりまとめるにあたり，適切かつ有益なご助言を賜りました京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻，森山裕丈教授，京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門同位体製造管理工学研究分野，柴田誠一教授，京都大学大学院工学研究科原子核工学専攻，佐々木隆之准教授に深く感謝致します。

また，本研究の完成に至るまで，懇切なご指導を賜りました京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門量子リサイクル工学研究分野，藤井俊行准教授，京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門核物質安全管理工学研究分野，上原章寛博士に心より御礼申し上げます。本研究の遂行にあたり数々のご協力，ご支援を頂いた京都大学大学院農学研究科応用生命科学専攻，白井理准教授，東北大学多元物質科学研究所エネルギーサイクル研究分野，佐藤修彰准教授，京都大学原子炉実験所原子力基礎工学研究部門量子リサイクル工学研究分野，中野敬子さんに御礼申し上げます。

本研究の遂行にあたり，ご鞭撻を賜るとともに便宜を図って頂いた岩田耕司博士，中江延男博士，池上哲雄博士，明珍宗孝氏，森田真一氏，平野弘康氏に御礼申し上げます。また，核燃料サイクル開発機構（現・日本原子力研究開発機構）でともに研究を行い，ご協力頂いた亀代直樹氏，鹿野祥晴氏，小林雄一氏，田中仁氏に心より御礼申し上げます。

最後に，陰ながら支援してくれた家族にあらためて感謝の意を表する。